

# **Atomare und elektronische Struktur komplexer 13/15-Halbleiter sowie ausgewählte Eigenschaften weiterer Halbleiter**

**Dissertation**

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

**Phil Rosenow, M.Sc.**  
aus Oldenburg (Oldb)

Marburg (Lahn) 2016

Veröffentlicht unter der *Creative Commons*-Lizenz CC BY-NC-ND.  
Die nicht kommerzielle Weitergabe der unveränderten Arbeit unter Nennung des Autors ist damit gestattet.

Hauptgutachter: Dr. Ralf Tonner  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Stephan W. Koch

Eingereicht am: 8.9.2016  
Datum der mündlichen Prüfung: 21.10.2016

Als Dissertation vom Fachbereich Chemie der  
Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180)  
angenommen am 19.10.2016.

English Title: Atomic and electronic structure of complex  
13/15-semiconductors and selected properties of further semiconductors



# Vorwort

Mit der Drucklegung dieser Arbeit gehen eine schöne Zeit und ein weiterer Lebensabschnitt zu Ende. Diese Zeit lief natürlich nicht wechselwirkungsfrei im Vakuum ab, sondern war auch von Zusammenarbeit und Interaktion mit anderen geprägt. Daher möchte ich zu Beginn all denen danken, die auf die eine oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst danke ich Herrn Dr. Ralf Tonner für die Themenvergabe und die hervorragende Betreuung während meiner Promotionszeit. Herrn Prof. Dr. Stephan W. Koch danke ich zum einen für die Übernahme des Zweitgutachtens, zum anderen danke ich ihm und seinen Mitarbeitern Dr. Ada Bäumner, Dr. Phillip Springer und Lars Bannow für die Kooperation in einem wesentlichen Schwerpunkt dieser Arbeit und die Gastfreundschaft während meines Schnupperpraktikums in ihrer Gruppe.

Für die Finanzierung meiner Stelle danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Gestalt des Graduiertenkollegs (GRK) 1782 „Funktionalisierung von Halbleitern“, in dessen Kontext diese Arbeit eingebettet ist. Den am GRK beteiligten Personen gebührt mein aufrichtiger Dank für die Schaffung einer kollegialen und stimulierenden Atmosphäre bei gemeinsamen wissenschaftlichen Aktivitäten. Neben den bereits genannten, möchte ich folgenden Kooperationspartnern meinen Dank aussprechen: Prof. Dr. Peter Jakob für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der organischen Halbleiter, sowie Dr. Tatjana Wegele, Dr. Nikolai Knaub, Dr. Andreas Beyer, Dr. Peter Ludewig, Lennart Duschek, Dr. Kakhaver Jandieri, Dr. Wolfgang Stolz und Prof. Dr. Kerstin Volz für die Zusammenarbeit bei Forschungsfragen zu epitaktisch gewachsenen Materialien.

Ein besonderer Dank gilt Eric Fischer, der im Rahmen eines Forschungspraktikums und einer Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft zu in dieser Arbeit vorkommenden Ergebnissen beigetragen hat.

Den gegenwärtigen und früheren Mitgliedern der AG Tonner, Dr. Marc Raupach, Dr. Andreas Stegmüller, Josua Pecher, Dr. Slimane Laref und Dr. Nikolay Zaitsev sowie den Mitgliedern der benachbarten Arbeitsgruppen (AG Frenking, AG Berger) danke ich für die gute Forschungsatmosphäre und Zusammenarbeit.

Schließlich danke ich meiner Familie für ihre nicht zu unterschätzende Unterstützung. Zum Schluss dieser Danksagung, doch an erster Stelle in meinem Herzen, danke ich meiner Freundin Anne, die mir stets geduldig zur Seite stand.



# Curriculum Vitae

## Publikationen

An dieser Stelle werden während der Entstehung dieser Arbeit entstandene Publikationen aufgeführt. Teile der publizierten Ergebnisse werden nicht in der Arbeit erwähnt, da sie zum Teil bereits vorher erhalten wurden.

1. „A quantum chemical study on gas phase decomposition pathways of triethylgallane (TEG,  $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) and tert-butylphosphine (TBP,  $\text{PH}_2(\text{tC}_4\text{H}_9)$ ) under MOVPE conditions“, A. Stegmüller, P. Rosenow, R. Tonner, *PCCP* **16**, 17018 (2014).
2. „Interfacial properties and growth dynamics of semiconductor interfaces“ in *High Performance Computing in Science and Engineering '15* (Hrsg.: W. E. Nagel, W. Jäger, M. Resch), P. Rosenow, A. Stegmüller, J. Pecher, R. Tonner, S. 199–213, Springer, Berlin, Heidelberg 2016.
3. „Interface morphology and composition of Ga(NAsP) quantum well structures for monolithically integrated LASERs on silicon substrates“, T. Wegele, A. Beyer, P. Ludewig, P. Rosenow, L. Duschek, K. Jandieri, R. Tonner, W. Stolz, K. Volz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 075108 (2016).
4. „Molecular structure and vibrations of NTCDA monolayers on Ag(111) from density-functional theory and infrared absorption spectroscopy“, R. Tonner, P. Rosenow, P. Jakob, *PCCP* **18**, 6316 (2016).
5. „Electron-Vibron Coupling at Metal-Organic Interfaces from Theory and Experiment“, P. Rosenow, P. Jakob, R. Tonner, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1422 (2016).
6. „Configuration dependence of band-gap narrowing and localization in dilute  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  alloys“, L. C. Bannow, O. Rubel, S. C. Badescu, P. Rosenow, J. Hader, J. V. Moloney, R. Tonner, S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **93**, 205202 (2016).
7. „Extent of hydrogen coverage of Si(001) under chemical vapor deposition conditions from ab initio approaches“, P. Rosenow, R. Tonner, *J. Chem. Phys.* **144**, 204706 (2016).
8. „Surface chemistry of tert-butylphosphine (TBP) on Si(001) in the nucleation phase of thin-film growth“, A. Stegmüller, K. Werner, M. Reutzel, A. Beyer, P. Rosenow, U. Höfer, W. Stolz, K. Volz, M. Dürr, R. Tonner, *Chem. Eur. J.*, zur Publikation angenommen.
9. „Growth, structural and electronic properties of functional semiconductors studied by first principles“ in *High Performance Computing in Science and Engineering '16* (Hrsg.: W. E. Nagel, W. Jäger, M. Resch), A. Stegmüller, P. Rosenow, J. Pecher, N. Zaitsev, R. Tonner, in Druck.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>i</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>iii</b>
<b>1 Einführung in das Themengebiet</b>	<b>1</b>
1.1 Halbleiter-Laser auf Silizium . . . . .	2
1.2 Anpassung der Materialeigenschaften durch Mischung . . . . .	3
1.3 Beschreibung der optischen Eigenschaften . . . . .	7
1.4 Metallorganische Gasphasenepitaxie . . . . .	8
1.5 Organische Halbleiter . . . . .	10
<b>2 Fragestellung</b>	<b>13</b>
<b>3 Theoretische Grundlagen</b>	<b>15</b>
3.1 Elemente der Quantenmechanik . . . . .	15
3.1.1 Die Schrödinger-Gleichung in der Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	15
3.1.2 Der Elektronenspin und die Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	16
3.2 Behandlung ausgedehnter Systeme . . . . .	16
3.2.1 Periodizität und der reziproke Raum . . . . .	16
3.2.2 Das Bloch-Theorem . . . . .	18
3.2.3 Born-von-Karman-Randbedingungen . . . . .	18
3.2.4 Bandstrukturen . . . . .	19
3.2.5 Abbildung von Superzellbandstrukturen auf die Brillouin-Zone primitiver Zellen . . . . .	20
3.2.6 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie . . . . .	21
3.2.7 Beschreibung von Gitterschwingungen (Phononen) und der Thermodynamik von Kristallen . . . . .	24
3.2.8 <i>Ab initio</i> -Thermodynamik . . . . .	26
3.2.9 Spezielle quasizufällige Strukturen . . . . .	27
3.3 Dichtefunktionaltheorie . . . . .	28
3.3.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme . . . . .	28
3.3.2 Kohn-Sham-Theorie . . . . .	29
3.3.3 Funktionalklassen . . . . .	30
3.3.4 Die Basissatznäherung . . . . .	32
3.3.5 Die Projector Augmented-Wave-Methode <sup>[82,83]</sup> . . . . .	33
3.3.6 Dispersionskorrektur <sup>[84,85]</sup> . . . . .	34
3.4 Analyse der elektronischen Struktur im Hinblick auf Ladungsverteilungen und chemische Bindungen . . . . .	35

3.4.1	Bader-Analyse (QTAIM) <sup>[86]</sup> . . . . .	35
3.4.2	Natürliche Populationsanalyse (NPA) <sup>[87]</sup> . . . . .	36
3.4.3	Analyse von Kristallorbitalen – COOP und COHP <sup>[89]</sup> . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Temperaturabhängige H-Bedeckung der Si(001)-Oberfläche unter MOVPE-Bedingungen</b>	<b>39</b>
4.1	Methodik . . . . .	39
4.2	Auswahl von Zellen intermediärer Bedeckung . . . . .	40
4.3	Elektronische Energien . . . . .	41
4.4	<i>Ab initio</i> -Thermodynamik . . . . .	43
4.5	Phononenrechnungen . . . . .	43
4.6	Erweiterung des AITD-Ansatzes durch das Einstein-Modell . . . . .	49
4.7	Druckabhängigkeit des Bedeckungsgrades . . . . .	50
4.8	Zusammenfassung . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Stabilität von Ga(NAsP) auf Si- und Ga(AsP)-Substrat</b>	<b>53</b>
5.1	Methodik . . . . .	53
5.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	54
<b>6</b>	<b>Elektronische Strukturen gemischter Halbleiter zur Berechnung optischer Eigenschaften</b>	<b>57</b>
6.1	Methodik . . . . .	57
6.2	Binäre 13/15-Halbleiter – Wahl des Funktionals . . . . .	58
6.3	Verfahren zur Bestimmung von $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parametern aus Bandstrukturechnungen . . . . .	60
6.3.1	Einfluss der Parametervariation auf $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur . . . . .	60
6.3.2	Beschreibung des Anpassungsverfahrens . . . . .	62
6.3.3	Bestimmung der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter aus der Bandstruktur von GaAs . . . . .	66
6.4	Elektronische Strukturen multinärer Halbleiter . . . . .	69
6.4.1	Effektive $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter für das Materialsystem Ga(PAs) . . . . .	69
6.4.2	Akkurate Bandlücken für das Materialsystem Ga(NAs) . . . . .	77
6.4.3	Erweiterung auf das quarternäre Materialsystem Ga(NAsP) . . . . .	85
6.4.4	Untersuchungen zum Materialsystem Ga(BiAs) . . . . .	86
6.5	Zusammenfassung . . . . .	92
<b>7</b>	<b>Schwingungseigenschaften organischer Halbleiter auf Metalloberflächen – Das Beispiel NTCDA auf Ag(111)</b>	<b>93</b>
7.1	Methodik . . . . .	94
7.2	Adsorptionsstrukturen . . . . .	94
7.3	Berechnete IR-Spektren . . . . .	97
7.4	Kopplung zwischen Adsorbatschwingungen und Ladungsübertrag . . . . .	98
7.5	Zusammenfassung . . . . .	102
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>105</b>
<b>9</b>	<b>Summary</b>	<b>107</b>
<b>A</b>	<b>Implementierung der Routine zur Bestimmung von <math>\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}</math>-Parametern aus DFT-Bandstrukturen in Python</b>	<b>109</b>
A.1	Bearbeitung der EBS-Rohdaten . . . . .	109

A.1.1	ebs-remove-zeros.py . . . . .	109
A.1.2	ebsread.py . . . . .	110
A.2	Anpassungsroutine . . . . .	112
A.2.1	ebs2kp.py . . . . .	112
A.2.2	ebs2kp-lmfit.py . . . . .	120
A.2.3	ebs2kp-noloewdin.py . . . . .	123
A.2.4	ebs2kp-noloewdin-lmfit . . . . .	131
A.3	Die kptools-Bibliothek . . . . .	135
A.3.1	readwrite.py . . . . .	135
A.3.2	bandcenters.py . . . . .	136
A.3.3	hamiltonians.py . . . . .	137
<b>B</b>	<b>Zusätzliche Bandstrukturen</b>	<b>153</b>
<b>C</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>159</b>
	<b>Literatur</b>	<b>161</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Darstellung einer direkten und indirekten Bandlücke mit direkter, indirekter und Auger-Rekombination. . . . .	3
1.2	Schematischer Aufbau eines VECSEL . . . . .	4
1.3	Gitterkonstanten und Bandlücken von Halbleitern der Gruppe 14 und 13/15. . . . .	5
1.4	RAS-Spektrum von Si(001) im Wasserstoffstrom unter MOVPE-Bedingungen und 1270 K bis 670 K. . . . .	10
3.1	Schematische Darstellung der Einheitszelle eines kubisch-flächenzentrierten Gitters. . . . .	17
3.2	Darstellung der ersten Brillouinzone eines kubisch-flächenzentrierten Gitters. . . . .	19
4.1	Untersuchte Strukturen mit 50 % H-Bedeckung. . . . .	41
4.2	Darstellung der verwendeten Oberflächenzellen für Voll- und Teilhydrierung sowie die freie Si-Oberfläche. . . . .	42
4.3	Desorptions-Gibbs-Energien für die verwendeten Oberflächenzellen nach dem AITD-Ansatz für einen $H_2$ -Partialdruck von 50 mbar. . . . .	44
4.4	AITD-Desorptions-Gibbs-Energien auf PBE-D3-Basis ohne Konfigurationsentropie. . . . .	44
4.5	Desorptions-Gibbs-Energien für die verwendeten Oberflächenzellen nach dem EP-Ansatz für einen $H_2$ -Partialdruck von 50 mbar. . . . .	45
4.6	Konvergenz der Phononen-DOS nach Lagenzahl und Superzellgröße. . . . .	46
4.7	Überlagerung der Phononen-DOS der freien und monohydrierten Oberflächenzelle. . . . .	46
4.8	Phononendispersion der freien und monohydrierten Zelle. . . . .	47
4.9	Desorptions-Gibbs-Energien für die verwendeten Oberflächenzellen nach dem IP-Ansatz für einen $H_2$ -Partialdruck von 50 mbar. . . . .	48
4.10	Bedeckungsgrad in Abhängigkeit der Temperatur nach dem AITD- und IP-Ansatz basierend auf elektronischen Energien durch PBE-D3 und HSE06-D3 gemäß (4.3). . . . .	49
4.11	Freie Energie für vollständige Desorption nach dem AITD-Ansatz mit und ohne Einstein-Korrektur und nach dem IP-Ansatz basierend auf HSE06-D3-Energien. . . . .	50
4.12	Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Drücke. Elektronische Energien nach HSE06-D3 mit IP-Korrekturen. . . . .	51
5.1	Entspannungsenergie SRE von $Ga(N_xAs_{0.85-x}P_{0.15})$ und der binären Komponenten auf den Substraten Si und $Ga(As_{0.85}P_{0.15})$ . . . . .	55
5.2	Phasentrennungsenergie PSE von $Ga(N_xAs_{0.85-x}P_{0.15})$ auf den Substraten Si und $Ga(As_{0.85}P_{0.15})$ und als freier Festkörper. . . . .	55
6.1	Bandstruktur von GaAs mit TB09. . . . .	60
6.2	Bandstruktur von GaAs mit Hybridfunktionalen und HF. . . . .	61
6.3	Einfluss der Parametervariation auf eine Acht-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur. . . . .	63



6.4	Darstellung des Anpassungsverfahrens zur Bestimmung von $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parametern aus DFT-Bandstrukturen. . . . .	65
6.5	Darstellung der DFT-Bandstruktur und der angepassten $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur mit einem Anpassungsradius von $0.15 \text{ \AA}^{-1}$ . . . . .	67
6.6	Verwendete $3 \times 3 \times 3$ -Superzellen für Ga(PAs). . . . .	70
6.7	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_1\text{As}_{26})$ . . . . .	72
6.8	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ (1). . . . .	72
6.9	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$ (1). . . . .	73
6.10	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_4\text{As}_{23})$ (1). . . . .	73
6.11	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_5\text{As}_{22})$ . . . . .	74
6.12	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_6\text{As}_{21})$ . . . . .	74
6.13	Gemittelte und reduzierte Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_1\text{As}_{26})$ als Überlagerung. . . . .	75
6.14	Überlagerung einer unrelaxierten und relaxierten $\text{Ga}_{125}(\text{N}_1\text{As}_{124})$ -Superzelle. . . . .	78
6.15	Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Ga}_{125}(\text{N}_1\text{As}_{124})$ mit Bezeichnung spezieller Atomlagen. . . . .	79
6.16	Partielle Ladungsdichte des Leitungsbandes von $\text{Ga}_{125}(\text{N}_1\text{As}_{124})$ . . . . .	80
6.17	Partielle Ladungsdichte des Leitungsbandes von $\text{Ga}_{27}(\text{N}_1\text{As}_{26})$ . . . . .	81
6.18	Partielle Ladungsdichte des Leitungsbandes von $\text{Ga}_{216}(\text{N}_8\text{As}_{208})$ mit zufällig verteilten N-Atomen. . . . .	81
6.19	Gemittelte Bandlücken für $\text{Ga}_{216}(\text{N}_x\text{As}_{216-x})$ im Vergleich zu theoretischer und experimentell basierter CBAC-Referenz. . . . .	83
6.20	Entwicklung der Bandlücken von $\text{Ga}_{27}(\text{N}_1\text{As}_{26})$ bei gradueller und partieller Entspannung der Kernlagen. . . . .	84
6.21	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{N}_1\text{As}_{26})$ . . . . .	86
6.22	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{N}_1\text{As}_{23}\text{P}_3)$ auf Si. . . . .	87
6.23	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{N}_2\text{As}_{22}\text{P}_3)$ auf Si. . . . .	87
6.24	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{N}_2\text{As}_{20}\text{P}_5)$ auf Si. . . . .	88
6.25	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{N}_2\text{As}_{18}\text{P}_7)$ auf Si. . . . .	88
6.26	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{N}_3\text{As}_{21}\text{P}_3)$ auf Si. . . . .	89
6.27	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{N}_4\text{As}_{20}\text{P}_3)$ auf Si. . . . .	89
6.28	Ga(AsBi)-Superzellen und partielle Ladungsdichten des hh-Bandes. . . . .	91
6.29	ICOHP-Werte in Ga(AsBi) gemittelt über äquivalente Bindungen in eV/Bindung. . . . .	92
7.1	Adsorptionsplätze von NTCDA auf Ag(111) mit den entsprechenden Adsorptionsenergien in $\text{kJ mol}^{-1}$ . . . . .	95
7.2	Vorder- und Seitenansicht des in der <i>bridge</i> <sub>1</sub> -Struktur adsorbierten NTCDA. . . . .	96
7.3	Bindungsabstände in Å im freien (PBE-D3/PAW) und <b>adsorbierten</b> (PBE-D3/PAW) NTCDA-Molekül mit <i>experimentellen</i> Abständen <sup>[110]</sup> zum Vergleich. . . . .	97
7.4	Zustandsdichte von NTCDA/Ag(111) und partielle Ladungsdichte des bindenden Zustandes. . . . .	98
7.5	Berechnetes IR-Spektrum des freien NTCDA-Moleküls, gemessenes IR-Spektrum des Adsorbats <sup>[112]</sup> und berechnete IR-Spektren der verschiedenen Adsorptionsmodi. . . . .	99
7.6	pDOS der NTCDA- $p_z$ -Zustände und Auslenkungsmuster der $a_g$ -Mode bei $1565 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	100
7.7	pDOS der NTCDA- $p_z$ -Zustände der $a_g$ -Moden bei $1345 \text{ cm}^{-1}$ und bei $1626 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	101
7.8	pDOS der NTCDA- $p_z$ -Zustände der $b_{2u}$ -Mode bei $1510 \text{ cm}^{-1}$ und der $a_u$ -Mode bei $721 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	102
B.1	Bandstruktur von GaAs mit RSHXLDA. . . . .	153
B.2	Bandstruktur von GaP mit TB09. . . . .	154

B.3	Bandstruktur von GaN mit TB09. . . . .	154
B.4	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ (2). . . . .	155
B.5	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ (3). . . . .	155
B.6	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$ (2). . . . .	156
B.7	Effektive Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_4\text{As}_{23})$ (2). . . . .	156
B.8	Überlagerung der EBS und der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur nach einer Anpassung in einem Radius von $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ um den $\Gamma$ -Punkt. . . . .	157
B.9	Überlagerung der EBS und der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur nach einer Anpassung in einem Radius von $0.10 \text{ \AA}^{-1}$ um den $\Gamma$ -Punkt. . . . .	157
B.10	Überlagerung der EBS und der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur nach einer Anpassung in einem Radius von $0.15 \text{ \AA}^{-1}$ um den $\Gamma$ -Punkt. . . . .	158
B.11	Überlagerung der EBS und der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur nach einer Anpassung in einem Radius von $0.25 \text{ \AA}^{-1}$ um den $\Gamma$ -Punkt. . . . .	158

# Tabellenverzeichnis

4.1	Parameter für die Shomate-Gleichung zur Berechnung der Gibbs-Energie von $\text{H}_2$ . <sup>[98]</sup>	40
4.2	Desorptionsenergien pro H-Atom in $\text{kJ mol}^{-1}$ ausgehend von einer Monolage zu verschiedenen Bedeckungsgraden und Durchschnitt über alle Bedeckungsgrade. . .	42
5.1	Gitterkonstanten der untersuchten freien Zellen $a$ und der epitaktischen Zellen in Wachstumsrichtung $c$ bezogen auf die Elementarzelle des Zinkblende-Typs in Å. . .	54
6.1	Bandlücken am $\Gamma$ -Punkt der binären Halbleiter GaAs, GaP und GaN (Zinkblende-Typ) in eV. Mit Ausnahme der $G_0W_0$ -Rechnung wurden alle Rechnungen mit Spin-Bahn-Kopplung durchgeführt. . . . .	58
6.2	$\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter von GaAs nach der Anpassung an die DFT-Bandstruktur mit verschiedenen Funktionalen. Die Bandlücke und Spin-Bahn-Aufspaltung sind ebenfalls angegeben. . . . .	67
6.3	Vergleich der aus der TB09-Bandstruktur von GaAs erhaltenen $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter nach den Varianten des Anpassungsverfahrens (implizite und explizite Renormierung; selbst entwickeltes Variationsverfahren und <code>lmfit</code> -Bibliothek). . . . .	68
6.4	Bandlücken von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_x\text{As}_{27-x})$ nach TB09 im Vergleich zu Referenzwerten gemäß der Näherung virtueller Kristalle in eV. . . . .	71
6.5	Ermittelte $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter basierend auf TB09-Bandstrukturen von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_x\text{As}_{27-x})$ für den Operator mit impliziter Löwdin-Renormierung. . . . .	76
6.6	Auf der TB09-Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_x\text{As}_{27-x})$ basierende $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter für den Operator mit expliziter Löwdin-Renormierung. . . . .	76
6.7	Aus der TB09-Bandstruktur von $\text{Ga}_{27}(\text{P}_1\text{As}_{26})$ ermittelte $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter mit impliziter Renormierung bei verschiedenen Anpassungsradien. Der sonst verwendete Radius ist $0.15 \text{ Å}^{-1}$ . . . . .	77
6.8	Absolute Verschiebung in Å einzelner Atomlagen in $\text{Ga}_{125}(\text{N}_1\text{As}_{124})$ durch Relaxation. Die Bezeichnung der Lagen erfolgt nach Abbildung 6.15. . . . .	79
6.9	Bandlücken für einfache Superzellen und SQS-Zellen unterschiedlicher Größe der Zusammensetzung $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ . Als Referenz wurde ein CBAC-Modell benutzt, in dem je die theoretische und experimentelle Bandlücke von GaAs eingesetzt wurde. . . . .	82
6.10	Aufteilung der Veränderung der Bandlücke von GaAs nach Ga(NAs) für eine $3 \times 3 \times 3$ - und eine $6 \times 6 \times 6$ -Superzelle mit 3.7 % N. . . . .	85
7.1	Vertikale Abstände zwischen gemittelten Atomlagen in Å. Die Benennung von Atomgruppen folgt Schema 1. Die Referenzlage entspricht einer nichtrelaxierten Ag-Oberflächenlage, damit unmittelbar mit NIXSW-Werten verglichen werden kann. . . . .	96
7.2	Für IDCT-Studie ausgewählte Schwingungsmoden mit Intensität, dynamischem Dipolmoment und Dipolmoment ohne Substrat sowie Partialladungsänderungen. . . . .	103



# 1. Einführung in das Themengebiet

Elektronische Schaltkreise, photovoltaische Zellen, Leucht- und Laserdioden – auf Halbleitern basierende Bauelemente sind allgegenwärtig und aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Halbleitende Materialien sind vielfältig, doch haben sie alle gemein, dass sie durch eine geeignete Manipulation zwischen elektrisch isolierend und leitend umgeschaltet werden können. Die Grundlage der Elektronik bildet der Transistor, dessen elektrischer Widerstand sich durch Anlegen einer Spannung schnell umschalten lässt. Geeignete Verschaltung von Transistoren in Computerchips erlaubt komplexe Rechenoperationen in kurzer Zeit, die heute in Geräten von *Smartwatches* über PCs bis hin zu Großrechnern unsere Informationsgesellschaft ausmachen (und auch computerchemische Studien wie diese Arbeit ermöglichen). Für die Entdeckung des Transistoreffekts erhielten W. B. Shockley, J. Bardeen, W. H. Brattain 1956 den Nobelpreis für Physik. Photovoltaik, die Gewinnung elektrischer Energie aus Sonnenlicht, basiert auf dem inneren photoelektrischen Effekt, bei dem die Energie absorbierten Lichts zur elektronischen Anregung eines Halbleiters führt. Dadurch werden Ladungsträger mobil und können dem Material entnommen werden. Einen umgekehrten Prozess nutzen Leucht- und Laserdioden, die elektrische Energie in Licht umwandeln. Leuchtdioden (LEDs) stellen auch aufgrund ihrer hohen Energieeffizienz mittlerweile eine weit verbreitete Lichtquelle dar. Halbleiterlaser werden etwa in CD-, DVD- und BluRay-Disc-Laufwerke verbaut, sind aber auch in Strichcodelesegeräten zu finden. Schließlich werden auch Lichtwellenleiter, welche das Rückgrat des Internets bilden, oft mit Laserdioden gespeist. Die Bedeutung dieser Technologien kann auch daran erkannt werden, dass I. Akasaki, H. Amano und S. Nakamura mit dem Nobelpreis für Physik 2014 für die Entwicklung effizienter, im blauen Spektralbereich emittierender Dioden geehrt wurden.

Welche Materialien werden dabei verwendet? Während Elektronik und Photovoltaik hauptsächlich auf Si basieren, ist dieses nicht als Material für LEDs und Laser geeignet, da es sich um einen indirekten Halbleiter handelt (siehe Abschnitt 1.1). Stattdessen kann es durch eine isoelektronische Kombination von Elementen der Gruppen 13 und 15 oder auch 12 und 16 ersetzt werden.<sup>1</sup> Diese Verbindungen sind dem Si häufig strukturell und in seinen elektronischen Eigenschaften ähnlich. Ein nutzbringender Unterschied einiger 13/15-Halbleiter zum Si liegt in der direkten Bandlücke, welche eine Verwendung als aktives Medium in Laserdioden erlaubt. Geeignete Mischungen von 13/15-Halbleitern können dabei genutzt werden, um gewünschte Eigenschaften einzustellen (siehe Abschnitt 1.2). Darüber hinaus können auch organische Materialien als Grundlage für Leucht- und Laserdioden dienen und haben mittlerweile in Form organischer Leuchtdioden Marktreife erreicht (siehe Abschnitt 1.5).

In dieser Arbeit werden computerchemische Studien an Halbleitersystemen vorgestellt; dabei gibt es drei thematische Schwerpunkte. Den ersten Schwerpunkt bilden Fragen zur Beschaffenheit der Si-Oberfläche unter den typischen Bedingungen der Gasphasenepitaxieverfahren, die zum Wachstum der 13/15-Halbleiter verwendet werden. In diesem Zusammenhang wird auch die Stabilität epitaktisch gewachsener Verbindungen am Beispiel des Ga(NAsP) kurz diskutiert. Als zweites

<sup>1</sup>Oft auch als III/V- und IIB/VIA-Halbleiter bezeichnet, nach der von der IUPAC mittlerweile geänderten Bezeichnung der Gruppen des Periodensystems.

werden die gemischten 13/15-Halbleiter selbst als aktives Material in Halbleiterlasern diskutiert. Dabei wird zum einen ein Verfahren zur Kopplung der computerchemischen *ab initio*-Methoden mit Theorien zur Halbleiteroptik entwickelt, zum anderen die Berechnung der elektronischen Strukturen thematisch relevanter gemischter Halbleiter durchgeführt. Drittens wird ein an Grenzflächen zwischen organischen Halbleitern und Metallsubstraten auftretender Effekt diskutiert, der unter passenden Bedingungen die IR-Aktivität eigentlich verbotener Schwingungsmoden bedingt. Im Rest dieses Kapitels werden diese Fragestellungen in ihren jeweiligen Kontext eingeordnet.

## 1.1. Halbleiter-Laser auf Silizium

Gegenwärtig werden Signale und damit Daten in Schaltkreisen, etwa Computerchips, hauptsächlich elektronisch übertragen. Die Datenübertragungsrate ließe sich durch Verwendung optischer Signale deutlich steigern, was am effektivsten durch Laserlicht zu verwirklichen ist. Da gängige Elektronik auf Si basiert, sind Laser auf einem Si-Substrat ein seit längerem bearbeitetes und nach wie vor aktuelles Forschungsgebiet.<sup>[1]</sup> Eine grundlegende Schwierigkeit besteht darin, dass es sich bei Si um einen indirekten Halbleiter handelt, bei dem Elektron-Loch-Rekombination aufgrund der Impulserhaltung nur unter Beteiligung eines Phonons möglich ist. Als Dreiteilchenprozess ist diese indirekte Rekombination ein unwahrscheinlicher und damit langsamer Vorgang. Die interne Quantenausbeute  $\eta$  eines Lasers wird durch die Geschwindigkeit strahlender (Lebensdauer  $\tau_{\text{str}}$ ) und nichtstrahlender ( $\tau_{\text{nst}}$ ) Prozesse bestimmt:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{nst}}}{\tau_{\text{nst}} + \tau_{\text{str}}} . \quad (1.1)$$

Langsame strahlende Prozesse wie indirekte Rekombination führen somit zu einer niedrigen Quantenausbeute. Typische nichtstrahlende Prozesse sind die Auger-Rekombination, bei der die durch die Elektron-Loch-Rekombination freigesetzte Energie auf einen anderen Ladungsträger übertragen wird, und die Phononenabsorption durch Elektronen im Leitungsband (*free carrier absorption*) erfolgt. Eine vereinfachte Darstellung einer direkten und indirekten Bandlücke sind in Abbildung 1.1 dargestellt. Für eine ausreichende Ausbeute sind daher direkte Halbleiter erforderlich.

Bereits weit verbreitet sind Laserdioden, bei denen die Laseraktivität an einem mit Vorwärtsspannung betriebenen p-n-Übergang stattfindet. Wenn als aktives Material ein Halbleiter mit einer kleineren Bandlücke eingesetzt wird als in dem Übergang selbst, werden einerseits die freien Ladungsträger dorthin gelenkt, wo sie zu einer Populationsinversion führen. Andererseits hat das aktive Material im Allgemeinen auch einen höheren Brechungsindex und fungiert so als Wellenleiter. Die Emission erfolgt senkrecht zur Stapelfolge von p-Halbleiter, aktivem Material und n-Halbleiter; damit sind Laserdioden kantenemittierende Laser.<sup>[2,3]</sup>

Ein alternativer Ansatz sind oberflächenemittierende Halbleiterlaser. Diese können auf kleiner Fläche konstruiert werden und eignen sich daher für die Integration mit Schaltkreisen. Epitaktisch gewachsene Multi-Quantenfilm-Strukturen haben sich als vielversprechende Grundstruktur für Halbleiterlaser im Allgemeinen und auf Si-Substrat im Besonderen erwiesen.

Eine Quantenfilm-Überstruktur fungiert als aktives Medium, in dem Ladungsträger aus den Barrieren in die Quantenfilme geleitet werden, wo diese strahlend rekombinieren können. Durch die Einengung in dem Quantenfilm („*confinement*“) lässt sich die Emissionswellenlänge weiter steuern – die Ausdehnung in Wachstumsrichtung ist gering genug, dass Quanteneffekte zu einer Bildung von

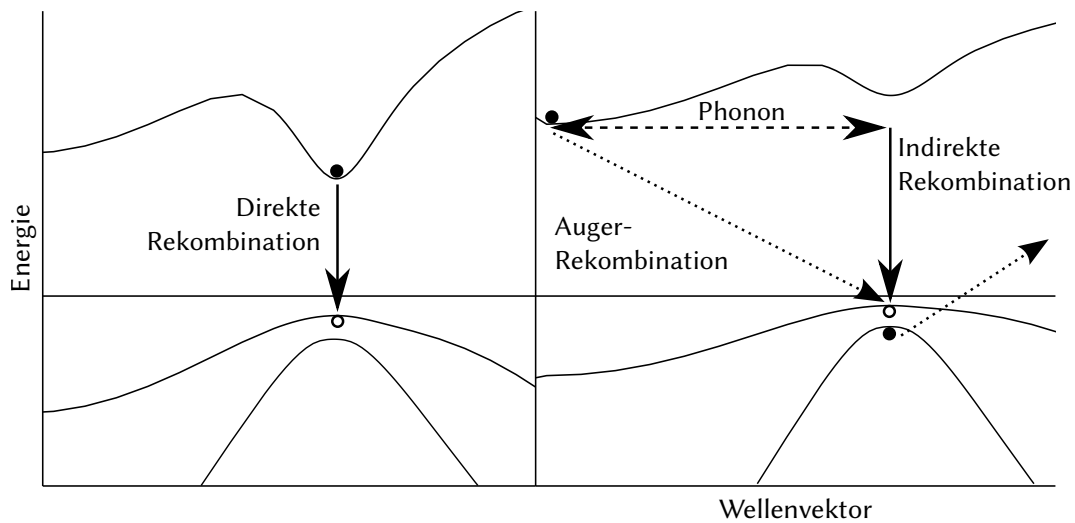


Abbildung 1.1.: Darstellung einer direkten (links) und indirekten (rechts) Bandlücke mit direkter, indirekter und Auger-Rekombination.

Subbändern ähnlich zu den Niveaus des Teilchens im Kasten führen. Der optische Resonator kann auf verschiedene Arten realisiert werden. In Abbildung 1.2 ist der Aufbau eines *vertical external cavity surface emitting laser* (VECSEL) schematisch dargestellt.<sup>[2]</sup> Zum Substrat hin bildet ein dielektrischer Spiegel oder Bragg-Spiegel die Grenze des Resonators, auf der anderen Seite wird ein herkömmlicher Spiegel eingesetzt. Wird stattdessen ebenfalls ein Bragg-Spiegel eingesetzt, wird der Aufbau als VCSEL bezeichnet (*vertical cavity surface emitting laser*).<sup>[2,4]</sup> Der Vorgang, das aktive Lasermaterial in einem angeregten Zustand der Populationsinversion zu halten, wird als Pumpen bezeichnet. Ein VCSEL wird üblicherweise elektrisch gepumpt, indem Ladungsträger injiziert werden. Beim VECSEL hingegen kommt optisches Pumpen zum Einsatz, bei dem das aktive Medium durch Bestrahlung geeigneter Wellenlänge angeregt wird.

## 1.2. Anpassung der Materialeigenschaften durch Mischung

Mit Blick auf die vielfältigen Anwendungen optischer Halbleiterelemente ist es unverzichtbar, deren Eigenschaften an die jeweiligen Bedürfnisse anpassen zu können. Wie bereits erwähnt geschieht das im Allgemeinen durch Mischung mehrerer Komponenten. Der Begriff „Mischung“ ist in diesem Kontext so zu verstehen, dass die Bedingungen beim epitaktischen Wachstum so gewählt werden, dass eine Verbindung der gewünschten Zusammensetzung entsteht. In der englischsprachigen Literatur ist der Begriff (*semiconductor*) *alloy* geläufig, dessen deutsche Übersetzung „Legierung“ jedoch Metallen vorbehalten ist. Die einfachen aus verschiedenen Elementen zusammengesetzten Halbleiter, beispielsweise GaAs, werden als Verbindungshalbleiter bezeichnet.

Diverse Halbleiter der Gruppe 14 und 13/15 sind in Abbildung 1.3 gemäß ihrer Gitterkonstanten und Bandlücke eingetragen. Die Mehrzahl der dargestellten Verbindungen kristallisiert dabei in einer kubisch-flächenzentrierten Struktur (Diamant- beziehungsweise Zinkblende-Typ). Eine Ausnahme stellen die Nitride der Tiele dar, die als Reinstoffe typischerweise im hexagonalen Wurtzit-Typ

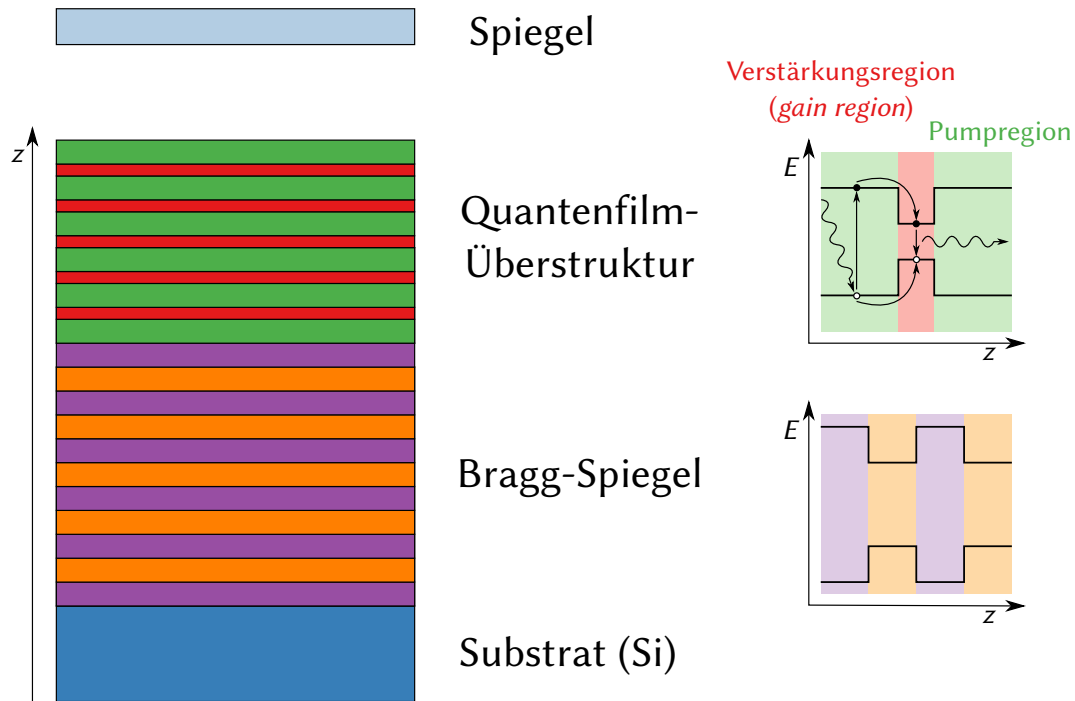


Abbildung 1.2.: Schematischer Aufbau eines VECSEL. Links ist der räumliche Aufbau dargestellt, rechts eine typische Anordnung von Valenz- und Leitungsbandkanten.

vorliegen. Da für die Bestimmung der Eigenschaften eines gemischten Halbleiters mit kubischer Majoritätskomponente diese ausschlaggebend ist, wird GaN in beiden Strukturen aufgeführt. Eine weitere Einteilung kann anhand der direkten oder indirekten Bandlücke vorgenommen werden. Einen Spezialfall unter den binären 13 /15-Halbleitern stellt GaBi dar, da es experimentell nicht bekannt ist; es ist jedoch möglich, die Gitterkonstante und elektronische Struktur zu berechnen, wobei eine verschwindende Bandlücke erhalten wird.<sup>[5]</sup>

Die Eigenschaften einer gemischten Verbindung werden durch Interpolation der Komponenten genähert. Für die Gitterkonstante hat sich eine lineare Interpolation als zuverlässig erwiesen, ein Zusammenhang, der als Vegards Regel bekannt ist.<sup>[6]</sup> Eine aus zwei Komponenten A und B zusammengesetzte Verbindung hat demnach die Gitterkonstante

$$a(A_{1-x}B_x) = x \cdot a(A) + (1 - x) \cdot a(B). \quad (1.2)$$

Dabei kann jede der Komponenten ein binärer Verbindungshalbleiter sein.

Für die Bandlücke gilt dieser einfache Zusammenhang im Allgemeinen nicht. Stattdessen kommt es in der Regel zu einer Abweichung zu kleineren Bandlücken relativ zu einer linearen Interpolation, die als *bowing* bezeichnet wird. In diesem Fall kann die Bandlücke einer aus zwei Komponenten bestehenden Verbindung mit einer quadratischen Gleichung beschrieben werden:

$$E_g(A_{1-x}B_x) = (1 - x) \cdot E_g(A) + x \cdot E_g(B) - x(1 - x) \cdot C, \quad (1.3)$$



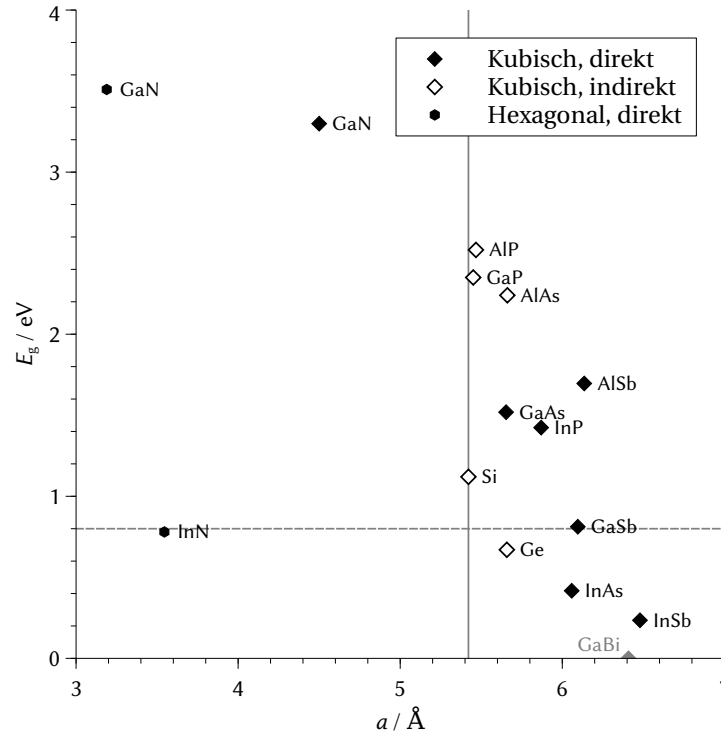


Abbildung 1.3.: Gitterkonstanten und Bandlücken von Halbleitern der Gruppe 14 und 13/15. Die graue durchgezogene Linie markiert die Gitterkonstante von Si, die gestrichelte Linie die Wellenlänge für Signaltransmission in Glasfaserkabeln (1.55  $\mu\text{m}$ ). Für hexagonale Verbindungen ist nur die Gitterkonstante  $a$ , nicht  $c$  angegeben.

wobei  $C$  der *bowing*-Parameter ist.<sup>[7]</sup> Bei der Kombination direkter und indirekter Halbleiter stellt sich die Frage nach dem Mischungsverhältnis, bei dem der Übergang von einem zum anderen auftritt. Die naive Annahme, dass dies etwa bei einem Verhältnis von 1 : 1 geschieht, ist zumindest für Ga(AsP) eine gute Schätzung, da hier der Übergang zu einem indirekten Halbleiter bei 45 % GaP zu beobachten ist.<sup>[8]</sup>

Eine Abweichung von diesem Verhalten wird für verdünnte Nitride beobachtet.<sup>[9]</sup> Hier hat sich das Modell der vermiedenen Bandkreuzung am Leitungsband (*conduction band anticrossing*, CBAC) als akkurater erwiesen. Dabei wird das Leitungsband mit der Dispersion  $E^C(k)$  des nichtnitridischen Wirtsmaterials durch ein konstantes Nitridniveau  $E^N$  gestört, welches zu einer Aufspaltung des Leitungsbandes in zwei nichtkreuzende Bänder führt:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left( [E^C(k) + E^N] \pm \sqrt{[E^C(k) - E^N]^2 + 4V^2x} \right), \quad (1.4)$$

mit dem Nitridanteil  $x$ . Das Wechselwirkungspotential  $V$  bestimmt die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Nitridniveau und dem Leitungsband des Wirtsmaterials.

Für diese Arbeit besonders relevante, auf GaAs basierende Materialsysteme sind das quarternäre

Ga(NaSP) als vielversprechender Kandidat für Laser auf Si, damit auch die ternären Mischungen Ga(NAs) und Ga(AsP), sowie die Verbindung Ga(BiAs). Auf diese Verbindungen soll im Folgenden etwas detaillierter eingegangen werden.

Ga(AsP) ist bereits seit einigen Jahrzehnten in roten Leuchtdioden im Einsatz.<sup>[10]</sup> Wie aus Abbildung 1.3 ersichtlich sind die Gitterkonstanten der Konstituenten nahe beieinander, so dass es nicht zu starken Verzerrungen kommt und eine Mischbarkeit über den gesamten Konzentrationsbereich gegeben ist. Die Entwicklung der Bandlücken kann durch einen schwaches *bowing* gut beschrieben werden.

Im Unterschied dazu ist Ga(NAs) erst zu Beginn der 1990er Jahre mit so großen N-Anteilen, dass von einer Mischverbindung statt einer Dotierung ( $< 100$  ppm) gesprochen werden kann, als potentielle Quelle im nahen Infrarot realisiert worden.<sup>[11]</sup> Aufgrund des großen Größenunterschieds der As- und N-Atome (gleichbedeutend: der Gitterkonstanten von GaAs und GaN) kommt es zu wesentlich stärkeren Verzerrungen des GaAs-Wirtsgitters durch beigemishtes GaN als bei Beimischungen anderer Ga-15-Halbleiter. Daher sind auch nur begrenzte N-Konzentrationen überhaupt zu verwirklichen. Für verdünnte Nitride wurde ein sehr starkes und konzentrationsabhängiges *bowing* beobachtet. Wie oben beschrieben ist eine Beschreibung der Bandlücke durch ein CBAC-Modell genauer,<sup>[9]</sup> wobei auch andere empirische Modelle für N- beziehungsweise As-reiche Verbindungen entwickelt wurden, die die Entwicklung der Bandlücke vom Wirtsmaterial ausgehend beschrieben.<sup>[12]</sup> Insbesondere in der Gruppe um A. Zunger wurden einige theoretische Untersuchungen zu diesem Materialsystem und der Ursache des starken *bowings* angestellt. So wurde bereits früh festgestellt, dass eine akkurate theoretische Beschreibung nur mit hinreichend großen Zellen erfolgen kann, während zu kleine, geordnete Strukturen (oder auch unrelaxierte Zellen) nicht geeignet sind, da bei diesen eine künstliche periodische Wechselwirkung der N-Zustände auftritt.<sup>[13]</sup> Den Charakter der durch N bedingten elektronischen Zustände betreffend wurde festgestellt, dass isolierte N-Atome die Wirtszustände stören, während Aggregate von N-Atomen Clusterzustände bilden. Ab einer gewissen Konzentration kommt es zu einem Übergang von den lokalisierten Zuständen zu delokalisierten, Bloch-artigen Zuständen, der als „Amalgamierung“ bezeichnet wird.<sup>[14]</sup> Dabei wurde auch festgestellt, dass die starke Bandlückenreduzierung in erster Linie auf die Wechselwirkung der N-Zustände mit dem Wirtsmaterial zurückzuführen ist und nicht auf N-N-Wechselwirkung, deren Ausmaß aber verstärkt wird, wenn mehrere N-Atome auf einer der Zickzack-Linien in (110)-Richtung miteinander wechselwirken. Dieser Effekt wurde von Virkkala *et al.* weiter untersucht, die zeigen konnten, dass die N-Zustände entlang der (110)-Richtungen im Realraum weit ausgedehnt sind.<sup>[15]</sup> Durch die Ausdehnung der N-Zustände entlang dieser Linien konnte dieser Anordnungseffekt erklärt werden. Die lokale Umgebung der N-Atome wurde von Güngerich *et al.* mit einem kombinierten Ansatz aus DFT-Rechnungen und Raman-Messungen für verschiedene Ga-15-N-Verbindungen untersucht.<sup>[16]</sup> Dabei wurde die Druckabhängigkeit der Kraftkonstanten lokaler Schwingungsmoden des Ga<sub>4</sub>N-Käfigs für die Verbindungen miteinander und mit GaN verglichen. Die lokalen Moden entsprechen Schwingungen des N-Atoms in einem starren Ga<sub>4</sub>-Käfig, deren Kraftkonstanten vom Wirtsmaterial abhängen und sich von reinem GaN unterscheiden.

Die Kombination dieser ternären Mischhalbleiter führt zu der quarternären Verbindung Ga(NaSP). Da durch eine geeignete Zusammensetzung die Gitterkonstante von Si erreicht werden kann, ist dies ein vielversprechender Kandidat für die Konstruktion von Lasern auf einem Si-Substrat.<sup>[17–20]</sup>

Verdünnte Bismide sind aus einem anderen Grund als der Integrierbarkeit mit Si von Interesse. Zum einen lässt sich die Bandlücke von GaAs durch Substitution mit Bi auf das für Telekommunikation über Glasfaserkabel nötige Maß verringern. Zum anderen führt die höhere Spin-Bahn-Kopplung

von Bi dazu, dass das durch diese abgespaltene Valenzband weiter herabgesetzt wird. Wenn die Spin-Bahn-Abspaltung größer wird als die Bandlücke des Materials, sind Auger-Verluste ausgeschlossen – die Eliminierung dieses Verlustkanals sollte die Effizienz der resultierenden Laser erhöhen.

### 1.3. Beschreibung der optischen Eigenschaften

Um die Entwicklung neuer Zusammensetzungen für Lasermaterialien von theoretischer Seite zu begleiten, ist es hilfreich, die optischen Eigenschaften dieser Materialien zu berechnen, ohne auf experimentelle Daten zurückgreifen zu müssen. Die makroskopischen optischen Eigenschaften eines Halbleitersystems, beispielsweise die optische Verstärkung in einem VECSEL, können aus den mikroskopischen Eigenschaften berechnet werden.<sup>[21]</sup> Die Vorgehensweise soll hier grob und „vom Ende gedacht“ skizziert werden. Optische Verstärkung, das heißt die Erhöhung der Lichtintensität durch stimulierte Emission, kann als negative Absorption verstanden werden. In den (frequenzabhängigen) Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  gehen der Brechungsindex  $n$  und der imaginäre Anteil der komplexen dielektrischen Funktion  $\varepsilon$  ein:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{nc} \text{Im}(\varepsilon). \quad (1.5)$$

Der Brechungsindex ist wiederum durch die dielektrische Funktion bestimmt:

$$n = \sqrt{\frac{\text{Re}(\varepsilon) + \sqrt{\text{Re}(\varepsilon)^2 + \text{Im}(\varepsilon)^2}}{2}}, \quad (1.6)$$

die aus der elektrischen Suszeptibilität  $\chi$  folgt:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi. \quad (1.7)$$

Zur Berechnung der elektrischen Suszeptibilität wird die frequenzabhängige makroskopische Polarisation  $P(\omega)$  benötigt:

$$\chi(\omega) = \frac{P(\omega)}{\varepsilon_0\omega}. \quad (1.8)$$

Diese folgt per Fourier-Transformation aus der zeitabhängigen makroskopischen Polarisation, die wiederum durch Integration der mikroskopischen Polarisationen  $P_k(t)$  bestimmt wird. Um diese zu erhalten, müssen die Halbleiter-Bloch-Gleichungen gelöst werden:

$$\frac{\partial P_k}{\partial t} = -i(e_{e,k} + e_{h,k})P_k - i(n_{e,k} + n_{h,k} - 1)\omega_{R,k} + \left. \frac{\partial P_k}{\partial t} \right|_{\text{streu}} \quad (1.9a)$$

$$\frac{\partial n_{e,k}}{\partial t} = -2 \text{Im}(\omega_{R,k} P_k^*) + \left. \frac{\partial n_{e,k}}{\partial t} \right|_{\text{streu}} \quad (1.9b)$$

$$\frac{\partial n_{h,k}}{\partial t} = -2 \text{Im}(\omega_{R,k} P_k^*) + \left. \frac{\partial n_{h,k}}{\partial t} \right|_{\text{streu}} \quad (1.9c)$$

Diese beschreiben die Zeitabhängigkeit der mikroskopischen Polarisation und der Ladungsträgerdichten  $n_e$  und  $n_h$  (für Elektronen beziehungsweise Löcher). Eingehende Größen sind die renormierten Einteilchenenergien  $e$  sowie, über die verallgemeinerte Rabi-Frequenz  $\omega_R$ , Dipol- und

Coulombmatrixelemente (letztere gehen auch in die Renormierung der Einteilchenenergiedispersion ein). Der letzte Term in (1.9) ist jeweils ein Streuterm, der hier nicht weiter behandelt werden soll.

Von Seiten der elektronischen Theorie müssen die Dispersion der Einteilchenzustände (Bandstruktur), Dipol- und Coulombmatrixelemente des zu betrachtenden Systems geliefert werden. Da größere Strukturen wie mehrfache Quantenfilme oder gar ein VECSEL-Aufbau für *ab initio*-Theorie nicht unmittelbar zugänglich sind, muss zwischen der elektronischen *ab initio*-Theorie und der Beschreibung der optischen Eigenschaften ein weiterer Schritt eingefügt werden. Eine Möglichkeit wäre, die gefragten Größen für entsprechend konstruierte Modellsysteme zu berechnen, etwa nach einem Ansatz theoretischer Epitaxie verzerrten Superzellen für die einzelnen Komponenten. Als weiterer, hier verfolgter Ansatz besteht die Möglichkeit, die elektronische Struktur der relevanten Materialien als Festkörper zu berechnen und ein  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell daran anzupassen. Die  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie, die in Abschnitt 3.2.6 beschrieben wird, ermöglicht von den Festkörpereigenschaften ausgehend die Eigenschaften eines Quantenfilms und der Überstruktur zu beschreiben. Für die Beschreibung eines Quantenfilms wird die Einhüllende ebene Welle in der entsprechenden Richtung durch eine quantisierte stehende Welle entsprechend dem Modell des Teilchens im Kasten ersetzt. Dies kann auf der Ebene der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie erfolgen, so dass auf Seiten der *ab initio*-Theorie lediglich die elektronischen Eigenschaften des freien Festkörpers berechnet werden müssen, aus denen dessen  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter extrahiert werden. Auf deren Grundlage kann anschließend der Quantenfilm modelliert werden – dessen  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Wellenfunktion dient dann als Grundlage für die Einteilcheneigenschaften, Dipol- und Coulombmatrixelemente. Die Entwicklung einer entsprechenden Prozedur und Berechnungen an verschiedenen 13/15-Mischhalbleitern werden in Kapitel 6 präsentiert.

## 1.4. Metallorganische Gasphasenepitaxie

Ein verbreitetes Verfahren, mit dem Halbleiter als Mischverbindungen auf einem Substrat aufgewachsen werden können, ist die metallorganische Gasphasenepitaxie (*metal organic vapour phase epitaxy*, MOVPE). Dabei werden die Bestandteile des zu wachsenden Materials als leicht verdampfbare metallorganische Verbindungen, die Präkursoren, vorgelegt, die von einem Trägergas über das Substrat geleitet werden und sich dort zersetzen. Idealerweise bleibt nur das gewünschte Atom zurück, während die Abbauprodukte der organischen Hülle mit dem Trägergas entfernt werden. Epitaxie schließlich bedeutet, dass Substrat und Adsorbat in der gleichen (oder zumindest hinreichend ähnlichen) Kristallstruktur so aufeinander passen, dass das Substrat strukturell fortgesetzt wird. Im Kontext dieser Arbeit sind die 13/15-Halbleiter, die im Zinkblende-Typ auf Si im Diamant-Typ wachsen, ein passendes Beispiel.

Als MOVPE-Präkursoren können im einfachsten Fall die Element-Wasserstoffverbindungen verwendet werden. Da diese oftmals giftig sind und nicht immer gut zerfallen, haben sich Element-Alkyl-Verbindungen weitestgehend durchgesetzt. Gerade Substituenten, die eine  $\beta$ -H-Eliminierung erlauben, ermöglichen einen Zerfallsweg, der unter den Reaktionsbedingungen im MOVPE-Reaktor zugänglich ist. Der ideale Präkursor zerfällt wie bereits erwähnt komplett, so dass etwa der Einbau von Kohlenstoff oder anderen Fremdatomen in das Material unterbleibt.

Die im MOVPE-Reaktor ablaufenden chemischen Reaktionen sind noch nicht im Detail verstanden. Zur Thermodynamik und Kinetik von Zerfallsprozessen in der Gasphase existieren mittlerweile einige Erkenntnisse<sup>[22–25]</sup> und auch Reaktionen an der Oberfläche selbst werden untersucht.<sup>[26]</sup> Die Beschaffenheit der Oberfläche in der Atmosphäre des Trägergases  $\text{H}_2$  ist jedoch nur bedingt

verstanden. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf den temperaturabhängigen H-Bedeckungsgrad der Oberfläche, der jedoch eine Eigenschaft größter Wichtigkeit für eine akkurate Beschreibung der Oberfläche für MOVPE-Simulationen ist. Aufgrund ihrer technischen Bedeutung ist die Si-Oberfläche Gegenstand einer geradezu unüberschaubaren Anzahl von Studien, die sich zumeist jedoch auf die Kinetik und Dynamik der Adsorption und Desorption von  $H_2$  und der Mobilität von H-Atomen auf der Si-Oberfläche befassen – und dies zumeist unter UHV-Bedingungen, die von den meisten oberflächenphysikalischen Methoden verlangt werden.<sup>[27–29]</sup> Eine Reihe theoretischer Studien zu Oberflächendynamik sowie Ad- und Desorptionsmechanismen existiert ebenfalls und überspannt methodisch *tight binding*, DFT- und Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen.<sup>[30–35]</sup>

Aus diesen Studien konnten Werte für die Bindungsenergie der Si-H-Bindung gewonnen werden. Dürr und Höfer haben eine große Bandbreite an Chemisorptionsenergien zusammengestellt.<sup>[29]</sup> Diese reichen im Wesentlichen von 1.9 eV bis 2.6 eV für Rechnungen, mit einem CI-Ergebnis für einen Cluster-Ansatz von 2.9 eV. Aus *second harmonic generation*-Messungen (SHG) konnte mit 1.9 eV eine Energie am unteren Ende dieses Spektrums ermittelt werden.<sup>[36]</sup>

Eine Studie der jüngeren Zeit untersuchte die H-Bedeckung der Si(001)-Oberfläche unter MOVPE-Bedingungen mit *reflectance anisotropy spectroscopy* (RAS).<sup>[37]</sup> Hier wurde das RAS-Signal der Oberfläche nach Äquilibrierung bei verschiedenen Temperaturen unter einem  $H_2$ -Fluss mit MOVPE-Druck gemessen.<sup>2</sup> Als Grenzpunkte wurden das Signal einer monohydrierten und einer freien Oberfläche gewählt. Von einer freien Oberfläche bei 1270 K ausgehend wurde die Temperatur in 100 K-Schritten bis auf 670 K reduziert. Dabei überlagern sich zwei Effekte: der Übergang von der freien zur hydrierten Oberfläche und eine thermische Verschiebung der RAS-Kurve, siehe Abbildung 1.4. Eine quantitative Bestimmung des Bedeckungsgrades ist damit nicht möglich, allerdings können bestimmte Eckdaten abgeleitet werden. Von der freien Oberfläche bei 1270 K ausgehend findet die größte Änderung des RAS-Signals bis 1070 K statt. Bei dieser Temperatur stellen die Autoren fest, dass die Charakteristika der hydrierten Oberfläche zu beobachten sind. Die Verschiebung des Maximums zu der Lage bei 670 K, wo die RAS-Antwort der monohydrierten Oberfläche eindeutig vorliegt, wird mit der thermischen Verschiebung erklärt. Allerdings liegt das Maximum bei 1070 K noch an der Lage, die eine freie Oberfläche anzeigt. Dies könnte auf einen „Zwischenzustand“ hindeuten. In einem zweiten Experiment haben die Autoren dieser Studie die Desorption von  $H_2$  in einer  $N_2$ -Atmosphäre innerhalb von 35 Minuten beobachtet. Dies stimmt mit anderen, auf thermisch programmierter Desorption (TPD) basierten experimentellen Studien überein, die ebenfalls auf Desorptionstemperaturen in diesem Bereich weisen. So wurde in einem älteren Übersichtsartikel von Waltenburg *et al.* ein Bereich von  $(750 \pm 25)$  K angegeben,<sup>[38]</sup> von Shi *et al.* ein Bereich von 700 K bis 780 K.<sup>[39]</sup>

Die RAS-Studie von Brückner *et al.* sticht aus der restlichen Literatur dahingehend heraus, dass sie explizit unter MOVPE-Bedingungen durchgeführt wurde. Daher eignet sie sich besonders als Referenz für theoretische Untersuchungen zur Thermodynamik des Gleichgewichts zwischen monohydrierter und freier Oberfläche im  $H_2$ -Strom, die in Kapitel 4 durchgeführt werden.

Eine weitere Eigenschaft der MOVPE ist, dass das Wachstum nicht unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgt, die resultierenden Verbindungen mithin nicht thermodynamisch kontrolliert sind. Gerade die gemischten Halbleiter gelten als metastabil und lassen sich als freie Verbindungen nicht isolieren. Motiviert durch anderslautende STEM-Ergebnisse wurde die Stabilität des epitaktischen Ga(NAsP) untersucht (siehe Kapitel 5).

<sup>2</sup>Der Druck wird in der zitierten Arbeit nicht quantifiziert. Da im Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften Marburg (AG Stolz) typischerweise mit einem Druck von 50 mbar gearbeitet wird, kann hier ein vergleichbarer Wert angenommen werden.

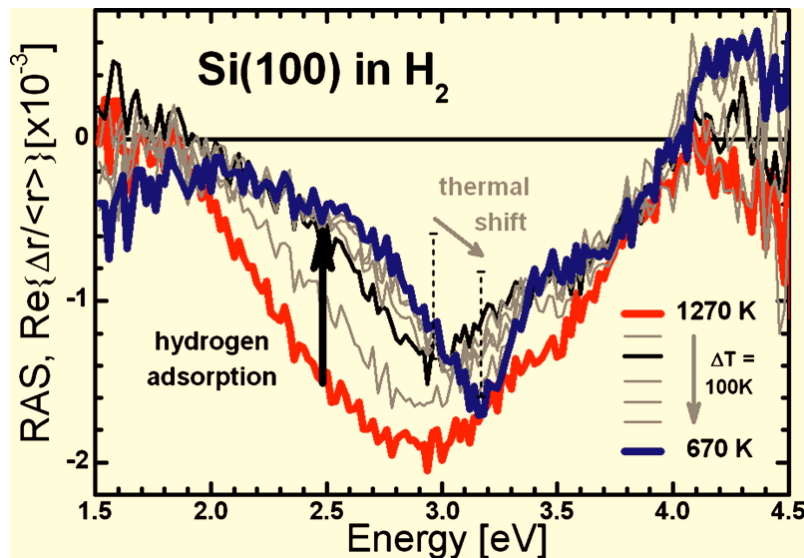


Abbildung 1.4.: RAS-Spektrum von Si(001) im Wasserstoffstrom unter MOVPE-Bedingungen und 1270 K bis 670 K. Aus [37].

## 1.5. Organische Halbleiter

Organische Halbleiter stellen eine weit verbreitete und technisch höchst bedeutsame Alternative zu den oben beschriebenen anorganischen Halbleitern dar. Hierzu zählen eine Vielzahl organischer Verbindungen, deren gemeinsames Merkmal in der Regel ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem ist. Eine im Molekulkristall oder Polymer vorhandene HOMO-LUMO-Lücke passender Größe macht die Verbindung zu einem Halbleiter, der je nach der elektronischen Struktur des Moleküls p- oder n-artig sein kann. Damit ist die Konstruktion von p-n-Übergängen und somit organischen Leuchtdioden (OLED) möglich. Auch organische Laserdioden sind möglich, unter anderem mit VECSEL-ähnlichen Aufbauten, die als VECSEL (*vertical external cavity surface-emitting organic laser*) bezeichnet werden. Für die Steuerung der Eigenschaften über das  $\pi$ -Elektronensystem selbst und randständige Substituenten, die beispielsweise die Elektronenverteilung beeinflussen können, steht mit den Methoden der organischen Chemie ein reichhaltig gefüllter Baukasten zur Verfügung.

Eine für Anwendungen äußerst relevante Frage ist ferner die Grenzfläche zwischen organischen Verbindungen und einem metallischen Substrat, da deren Beschaffenheit auch die Eigenschaften des Gesamtsystems prägt. Um ein grundsätzliches Verständnis darüber zu entwickeln, steht die erste Adsorbatschicht besonders im Fokus. Von experimenteller Seite bieten sich einige ober- und grenzflächensensitive Messmethoden an. In diesem Zusammenhang ist die IR-Spektroskopie besonders relevant, die einen einfachen Zugang zu den Schwingungseigenschaften des Adsorbats ermöglicht, die wiederum Rückschlüsse auf die Adsorption zulassen. Bei Metalloberflächen sind die Auswahlregeln der IR-Spektroskopie beispielsweise gegenüber einem Molekulkristall eingeschränkt: ein IR-aktiver Schwingungsübergang muss ein veränderliches Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche aufweisen, da eine parallele Polarisation des Adsorbats von den freien Elektronen im Metall ausgeglichen wird. Komplementäre Messungen und Rechnungen können Einblicke liefern, die mit nur einem Ansatz nicht oder nur schwer möglich wären.

Im Zusammenhang mit IR-Messungen und der Beobachtung ungewöhnlicher Lebensdauern angeregter Schwingungszustände von CO auf Cu(111) entwickelte Persson das Modell des dynamischen Ladungstransfers über Grenzflächen (*interfacial dynamical charge transfer*, IDCT).<sup>[40]</sup> Grundlage dessen ist eine Fano-Resonanz, die auftritt, wenn kontinuierliche (hier die Elektronen des Metalls) und quantisierte (Schwingungsmoden des Adsorbats) Freiheitsgrade gekoppelt sind.<sup>[41,42]</sup> Durch eine partielle Besetzung des Adsorbat-LUMO bei der Adsorption führen Schwingungen, welche die energetische Lage und damit Besetzung dieses Zustands ändern, zu einem Ladungsübertrag zwischen Substrat und Adsorbat. Dies führt unmittelbar zu einer Veränderung des Dipolmoments senkrecht zur Oberfläche, was die entsprechende Schwingungsmoden IR-aktiv werden lässt, auch wenn sie nach der Symmetrie der Kernbewegung selbst inaktiv sein sollte. Ein Anzeichen für das Auftreten des IDCT sind asymmetrische Adsorptionsbanden im IR-Spektrum. Obwohl dieser Effekt seit 1980 bekannt ist und ihn beschreibende Modelle existieren, gab es zu Beginn dieser Arbeit keinen direkten Nachweis basierend auf einem *ab initio*-Ansatz.

Ein gängiges Molekül im Feld organischer Halbleiter ist Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-dianhydrid (NTCDA), sowohl als Ausgangspunkt für andere Verbindungen,<sup>[43]</sup> als auch selbst als n-Halbleiter.<sup>[44]</sup> NTCDA hat zwei Merkmale, die für die Adsorption auf Metalloberflächen relevant sind: den aromatischen Kern und die Acyl-Gruppen an der Peripherie. Damit kann es als Modellsystem für ähnliche Verbindungen herangezogen werden. Auf der Ag(111)-Oberfläche adsorbiertes NTCDA ist mit diversen oberflächenphysikalischen Techniken untersucht worden. Darunter finden sich strukturelle (LEED,<sup>[45–47]</sup> STM,<sup>[45,47]</sup> NIXSW<sup>[48,49]</sup>)<sup>3</sup>, elektronenspektroskopische (UPS,<sup>[50,51]</sup> XPS,<sup>[46,50,51]</sup> NEXAFS<sup>[46,50,51]</sup>)<sup>4</sup> und IR-Absorptionsstudien.<sup>[52]</sup> Die NIXSW-Messungen zeigen, dass NTCDA flach auf der Ag-Oberfläche adsorbiert, dabei die Carboxyl-O-Atome jedoch um 0.25 Å näher an der Oberfläche liegen als der Naphthalin-Kern, was auf eine elektronische Bindungskomponente zum Substrat hindeutet. TPD-Spektren einer Doppellage zeigen zwei getrennte Desorptionbereiche bei 330 K bis 350 K und 400 K bis 450 K, wobei der erste Bereich der oberen Lage, der zweite der unteren Lage zugeordnet wird. Auch dies unterstützt das Bild einer starken Bindung zwischen Adsorbat und Substrat.<sup>[52]</sup>

Dies wird ferner durch Photoemissions- und NEXAFS-Messungen unterstützt, die zeigen, dass das LUMO des Adsorbats mit Oberflächenzuständen hybridisiert und teilweise gefüllt wird.<sup>[51]</sup> Im Zusammenhang mit asymmetrischen Linienformen im IR-Absorptionsspektrum wird dies als deutlicher Hinweis auf das Vorkommen von IDCT im System NTCDA/As(111) interpretiert.<sup>[52]</sup> Auf diesen Grundlagen wurden die IR-Spektren verschiedener Adsorptionslagen miteinander verglichen und das Aufkommen des IDCT erstmalig mit *ab initio*-Methoden untersucht (siehe Kapitel 7).

<sup>3</sup>LEED: *low energy electron diffraction*; STM: *scanning tunneling microscopy*, Rastertunnelmikroskopie; NIXSW: *normal incidence x-ray standing wave*

<sup>4</sup>UPS/XPS: *ultraviolet/x-ray photoelectron spectroscopy*, Ultraviolett-/Röntgenphotoemissionsspektroskopie; NEXAFS: *near-edge x-ray absorption fine structure*, Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie





## 2. Fragestellung

Hier sollen die bereits angeschnittenen wesentlichen Fragestellungen dieser Arbeit kurz zusammengefasst werden, wobei auch auf während dieser Arbeit zu den jeweiligen Fragestellungen publizierte Artikel verwiesen wird.

Im Zusammenhang mit der Epitaxie von 13/15-Halbleitern wurden zwei Punkte untersucht:

- Der Hydrierungsgrad der Si(001)-Oberfläche unter MOVPE-Bedingungen als Vorstufe für die realistische Modellierung von Wachstumsprozessen unter eben diesen Bedingungen wird in Kapitel 4 beschrieben.<sup>[53]</sup>
- Die Stabilität von epitaktischem Ga(NAsP) bei verschiedenen N-Gehalten zur Unterstützung von STEM-Untersuchungen ist Gegenstand von Kapitel 5.<sup>[54]</sup>

Zur elektronischen Struktur gemischter 13/15-Halbleiter als Grundlage für weitere optische Studien wurden ebenfalls zwei Schwerpunkte untersucht:

- Zur Verknüpfung von DFT-Bandstrukturen mit der mikroskopischen Theorie zur Halbleiteroptik, die in der AG Koch verwendet wird, wurde ein Verfahren entwickelt.
- Die seit langem bestehende Problematik bei der theoretischen Beschreibung verdünnter Nitride wurde gelöst.

Diese Arbeiten werden in Kapitel 6 beschrieben.

Schlussendlich wurden Submonolagen von NTCDA auf Ag(111) im Hinblick auf ihre strukturellen, energetischen und Schwingungseigenschaften für verschiedene Adsorptionspositionen untersucht und das Vorkommen von IDCT nachgewiesen. Dies ist in Kapitel 7 beschrieben.<sup>[55,56]</sup>



## 3. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der verwendeten Methoden kurz vorgestellt werden, um einen Überblick zu geben. Dabei wird im Allgemeinen auf Herleitungen verzichtet. Viele der hier vorgestellten Methoden sind in einschlägigen Lehrbüchern der Quantenchemie<sup>[57–59]</sup> und der Festkörperphysik<sup>[60,61]</sup> zu finden. Neuere oder speziellere Techniken, die noch keinen Eingang in solche gefunden haben, werden unter Verweis auf die Originalliteratur zusammengefasst.

### 3.1. Elemente der Quantenmechanik

Zentral zur Quantenmechanik ist die Beobachtung, dass auf mikroskopischer Ebene andere Gesetzmäßigkeiten gelten als auf der menschlicher Erfahrung zugänglichen Welt, die durch die klassische Physik adäquat beschrieben wird. Insbesondere können Quantenobjekte – zumindest gebundene – nicht jeden beliebigen Zustand annehmen, sondern sind auf diskrete Zustände beschränkt oder quantisiert. Alle theoretischen Ansätze, um Einblicke in die elektronische Struktur chemischer Systeme zu gewinnen, müssen quantenmechanisch basiert sein. In diesem Abschnitt sollen kurz einige wesentliche Elemente der Quantenmechanik vorgestellt werden.

#### 3.1.1. Die Schrödinger-Gleichung in der Born-Oppenheimer-Näherung

Die Schrödingergleichung ist die fundamentale Gleichung der Quantenmechanik. Sie stellt ein Eigenwertproblem dar, bei dem ein vom System bestimmter Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  auf eine Wellenfunktion  $\Psi$  einwirkt, die sämtliche möglichen Informationen über das System enthält. Die Wellenfunktion ist eine Eigenfunktion des Operators, während der resultierende Eigenwert  $E$  die Energie des Systems ist. In allgemeiner und zeitunabhängiger Form lautet die Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi. \quad (3.1)$$

Der Hamiltonoperator setzt sich aus Ein- und Zweiteilchentermen zusammen, welche die kinetische Energie und Wechselwirkung zwischen allen Konstituenten des Systems beschreiben.<sup>1</sup> Zur Vereinfachung des Ausdrucks wird üblicherweise die Born-Oppenheimer-Näherung angewandt. Dabei wird der hohe Massenunterschied zwischen Elektronen und Atomkernen ausgenutzt, um beide zu separieren. Für den elektronischen Teil der Schrödinger-Gleichung eines Systems mit  $N$  Elektronen und  $M$  Kernen ergibt sich dann der Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_{\text{el}} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \sum_{i>j}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R_{Ii}} + \sum_{I>J}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{R_{IJ}}. \quad (3.2)$$

<sup>1</sup>Auch Terme, die eine Wechselwirkung mit äußeren Einflüssen, etwa elektromagnetischen Feldern beschreiben, werden in den Hamilton-Operator eingesetzt.

Die Kerne bewegen sich dann in der Potentialhyperfläche, die sich aus der Anwendung des Operators (3.2) ergibt. Dabei sind die Koordinaten der Elektronen der einzige Variablensatz – die Kernkoordinaten gehen lediglich parametrisch ein.

### 3.1.2. Der Elektronenspin und die Spin-Bahn-Kopplung

Der Spin eines Elektrons, eine intrinsische Eigenschaft mit der Dimension eines Drehimpulses, wird von der Schrödingergleichung nicht erfasst und wird in der üblichen Form der Quantenmechanik *a posteriori* eingeführt. In einer relativistischen Formulierung der Quantenmechanik wird auf natürliche Weise eine Kopplung zwischen dem Spin und dem Bahndrehimpuls zu einem Gesamtdrehimpuls erhalten, die Spin-Bahn-Kopplung. Als relativistischer Effekt ist diese für schwerere Elemente stärker.<sup>2</sup> Die Spin-Bahn-Kopplung ist im Kontext dieser Arbeit relevant, da sie zu einer Aufspaltung von  $p$ -Zuständen in  $p_{3/2}$ - und  $p_{1/2}$ -Zustände führt, auf denen eine Aufspaltung der Valenzbänder der untersuchten Halbleiter beruht.

## 3.2. Behandlung ausgedehnter Systeme

Ausgedehnte Systeme lassen sich aufgrund ihrer Größe mit den für Moleküle üblichen Ansätzen nicht beschreiben. Bei kristallinen Substanzen, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, kann die Periodizität beziehungsweise Translationssymmetrie des Festkörpers ausgenutzt werden, um die Beschreibung handhabbar zu halten. Die Oberflächen des Festkörpers werden durch periodische Randbedingungen eliminiert. Die elektronische Struktur wird dann im reziproken Raum beschrieben, wodurch lediglich sich wiederholende Einheiten des Festkörpers vorliegen müssen. In diesem Abschnitt werden die Grundlagen zur Beschreibung der räumlichen und elektronischen Struktur sowie der Schwingungseigenschaften periodischer Systeme beschrieben.

### 3.2.1. Periodizität und der reziproke Raum

Ein Kristall kann mathematisch durch ein dreidimensionales Punktgitter beschrieben werden, dessen Gitterpunkte mit Atomen, der sogenannten Basis, dekoriert werden. Das Gitter wird durch drei linear unabhängige Basisvektoren  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  und  $\mathbf{a}_3$  aufgespannt. Die Längen der und Winkel zwischen den Basisvektoren werden kollektiv als Gitterparameter bezeichnet. Es gibt 14 Bravais-Gitter in sieben Kristallklassen. Die kleinstmögliche Raumeinheit, die von den Basisvektoren aufgespannt wird, heißt Einheitszelle. Die Einheitszelle ist nicht eindeutig festgelegt, es gibt aber übliche Arten, sie zu definieren. Üblich ist etwa die kristallographische oder konventionelle Einheitszelle, die die volle Symmetrie des Gitters aufweist, aber mehr als einen Gitterpunkt enthalten kann. Die primitive Einheitszelle enthält nur einen Gitterpunkt, weist aber nur für primitive Bravais-Gitter die vollständige Gittersymmetrie auf. Ein Sonderfall ist die Wigner-Seitz-Zelle, welche den Raumbereich einschließt, der dem gewählten Gitterpunkt näher ist als allen anderen.

Je nach Wahl der Basis zu einem gegebenen Gitter entstehen unterschiedliche Kristallstrukturen, die nach einem Prototyp benannt werden. Das einfache kubisch-flächenzentrierte Gitter mit einatomiger

<sup>2</sup>Es sollte ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass zwar die Spin-Bahn-Kopplung ein relativistischer Effekt ist, nicht jedoch der Spin selbst.

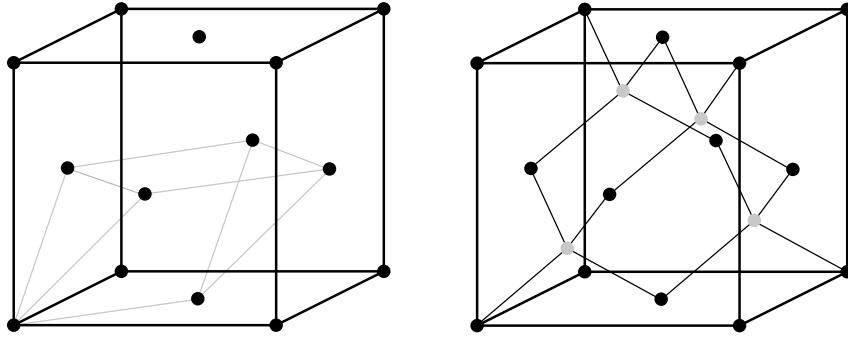


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Einheitszelle eines kubisch-flächenzentrierten Gitters. Links: konventionelle Einheitszelle, eine mögliche primitive Einheitszelle ist in grau eingezeichnet. Rechts: Sind die Gitterpunkte mit nur einem Atom dekoriert (nur schwarze Kugeln), so liegt ein Kristall des Ag-Typs vor. Wenn die Gitteratome mit zwei identischen Atomen in der gezeigten Anordnung dekoriert sind (schwarze und graue Kugeln gleich), so handelt es sich um eine Diamantstruktur, sind es unterschiedliche Atome (schwarz und grau ungleich) um die Zinkblendestruktur.

Basis etwa wird als Ag-Typ bezeichnet. In Abbildung 3.1 sind das Konzept der kristallographischen und primitiven Einheitszelle sowie der Kristallstruktur anhand des kubisch-flächenzentrierten Gitters und der darauf basierenden Ag-, Diamant- und Zinkblendestruktur dargestellt.

Der Translationsvektor  $\mathbf{R}$  verbindet symmetrieäquivalente Punkte an verschiedenen Stellen des Gitters miteinander:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad n_i \in \mathbb{N}. \quad (3.3)$$

Zu jedem Gitter existiert ein reziprokes Gitter. Die Basisvektoren des reziproken Raums können aus denen des Ortsraums wie folgt erhalten werden:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}. \quad (3.4)$$

Daraus folgt

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (3.5)$$

Der Translationsvektor des reziproken Gitters  $\mathbf{G}$  ist analog zu  $\mathbf{R}$  definiert:

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 \quad (3.6)$$

Die beiden Translationsvektoren stehen damit in folgendem Verhältnis zueinander:

$$\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1. \quad (3.7)$$

Analog zur Elementarzelle des Ortsraums können entsprechende Konstrukte im reziproken Raum definiert werden. Von besonderer Bedeutung für die Beschreibung der elektronischen Struktur ist die Brillouinzone, die der Wigner-Seitz-Zelle des Ortsraums entspricht. Alle Punkte  $\mathbf{k}$ , die in der

Brillouinzone liegen, erfüllen die Bedingung

$$0 \leq \mathbf{k} \leq \frac{\pi}{\mathbf{a}}. \quad (3.8)$$

Indem die Translationssymmetrie ausgenutzt wird, kann die gesamte Struktur eines Kristalls allein durch die zu wiederholende Elementarzelle beschrieben werden. Im Folgenden ist nun zu klären, wie die elektronische Struktur eines Kristalls beschrieben werden kann.

### 3.2.2. Das Bloch-Theorem

Da mit dem Gitter auch die Lagen der Atome periodisch sind, gilt dies auch für das von den Atomen ausgehende Potential. Daraus leitete Bloch das nach ihm benannte Theorem ab, demzufolge die Wellenfunktion eines periodischen Systems (3.9) erfüllen muss.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.9)$$

Dabei ist der BLOCH-Faktor  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  so beschaffen, dass er die Periodizität des Gitters enthält. Dieser Teil der Wellenfunktion kann daher auch auf der Grundlage einer Elementarzelle beschrieben werden. Ferner gilt, dass Bloch-Funktionen periodisch im reziproken Raum sind. Daraus folgt, dass die gesamte elektronische Struktur eines periodischen Festkörpers in der ersten Brillouinzone beschrieben werden kann.

### 3.2.3. Born-von-Karman-Randbedingungen

Durch Einführung der Bloch-Funktionen konnte die Beschreibung der elektronischen Struktur eines Kristalls von einem konzeptionell unendlich ausgedehnten System auf eine Einheitszelle mit einer unendlichen Anzahl von Zuständen in der dazugehörigen Brillouinzone modifiziert werden. Um der Unendlichkeit Herr zu werden, ohne Oberflächeneffekte berücksichtigen zu müssen, bieten sich periodische Randbedingungen an, auch Born-von-Karman-Randbedingungen genannt. Dies lässt sich als Übergang von einer unendlichen Kette zu einem geschlossenen Ring vernachlässigbarer Krümmung begreifen. Sei  $L$  die Länge des periodisch wiederholten Kristalls (der der Einfachheit halber als kubisch angenommen werden soll), so gilt

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L). \quad (3.10)$$

Die Größe des Kristalls begrenzt die Anzahl möglicher Wellenvektoren  $\mathbf{k}$ . Für jede Raumrichtung  $i = (x, y, z)$  gilt

$$k_i = \frac{2\pi}{L} n_i \quad n_i \in \mathbb{Q}. \quad (3.11)$$

Damit lässt sich die elektronische Struktur mit einer endlichen Anzahl von  $\mathbf{k}$ -Werten beschreiben. Es müssen außerdem nicht alle möglichen  $\mathbf{k}$ -Werte berücksichtigt werden. Stattdessen kann ein Gitter gleichmäßig in der Brillouinzone verteilter Punkte verwendet werden, zwischen denen interpoliert wird. Gleichmäßige Gitter dieser Art werde als Monkhorst-Pack-Gitter bezeichnet.<sup>[62]</sup> Die Dichte an benötigten Punkten hängt von der Art des Materials ab.

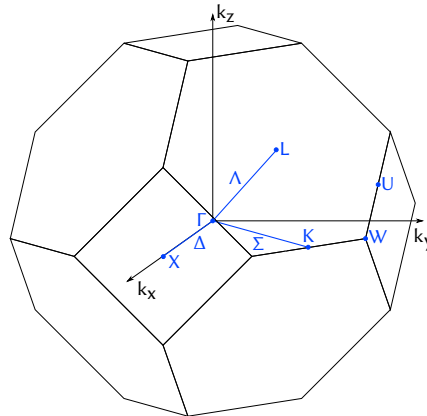


Abbildung 3.2.: Darstellung der ersten Brillouinzone eines kubisch-flächenzentrierten Gitters. Punkte hoher Symmetrie sind in blau gekennzeichnet, ebenso die Pfade, welche den [100]-, [110]- und [111]-Richtungen im Kristall entsprechen.

### 3.2.4. Bandstrukturen

In den vorherigen Abschnitten wurde der Rahmen zur Beschreibung elektronischer Strukturen in periodischen Systemen dargestellt. Der vorliegende Abschnitt betrachtet die Darstellung und Interpretationen in der Form von Bandstrukturen. Die Einelektronenzustände in einem Molekül werden als Molekülorbitale (MO) bezeichnet, die – zumindest konzeptionell – als Linearkombination atomarer Einelektronenzustände (Atomorbitale, LCAO) betrachtet werden können. Analog kann ein Einelektronenzustand in einem Kristall als Kristallorbital (CO) verstanden werden, dass ebenfalls in einem LCAO-Ansatz konstruiert wird. Der Charakter des CO wird dabei wie bei einem MO durch die konstituierenden AOs bestimmt. Während MOs diskrete Zustände darstellen, bilden COs quasikontinuierliche *Bänder*, die sich über einen bestimmten Energiebereich erstrecken und eine Dispersionsbeziehung mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  eingehen:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_n(\mathbf{k}). \quad (3.12)$$

Dabei ist  $n$  der Bandindex. Der Wellenvektor kann im Rahmen des LCAO-Modells als Quantenzahl betrachtet werden, mit der die Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion über alle Raumrichtungen verfolgt werden. Bänder aus besetzten Zuständen werden als Valenz-, solche aus unbesetzten Zuständen als Leitungsbänder bezeichnet. Die Auftragung erfolgt entlang von Pfaden zwischen Punkten hoher Symmetrie in der ersten Brillouinzone.

Exemplarisch ist die erste Brillouinzone des für diese Arbeit wichtigen kubisch-flächenzentrierten Gitters in Abbildung 3.2 dargestellt. Unabhängig vom zu Grunde liegenden Gitter wird das Zentrum der Brillouinzone mit  $\Gamma$  bezeichnet. Die Bezeichnung der weiteren Punkte hängt von der Symmetrie des Gitters ab. Für die Fragestellung dieser Arbeit sind insbesondere die Pfade zu den Punkten X, K und L von Bedeutung, da sie den Kristallrichtungen [100], [110] und [111] entsprechen. Die Pfade selber werden mit  $\Delta$ ,  $\Sigma$  und  $\Lambda$  bezeichnet.

In der Auftragung lassen sich einige elektronischen Charakteristika des jeweiligen Systems erkennen. So ist insbesondere die Lage von Valenzbandmaximum (VBM) und Leitungsbandminimum

(CBM) von Bedeutung für die optischen Eigenschaften. Lassen sich beide am gleichen Punkt in der Brillouinzone finden, so liegt ein direkter Halbleiter vor. Andernfalls handelt es sich bei dem System um einen indirekten Halbleiter, bei dem der kleinste optische Übergang nur unter Beteiligung eines Phonons (siehe 3.2.7) stattfinden kann, um den mit dem Wellenvektorunterschied  $k_{\text{VBM}} - k_{\text{CBM}}$  verknüpften Impuls zu erhalten (vergleiche auch Abbildung 1.1).

Die Krümmung der Bänder steht mit den effektiven Massen der freien Ladungsträger im Zusammenhang und damit mit deren Mobilität. Dieser Aspekt wird im Kontext der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie in Abschnitt 3.2.6 weiter beleuchtet.

### 3.2.5. Abbildung von Superzellbandstrukturen auf die Brillouin-Zone primitiver Zellen

Ein Wellenvektor und die elektronische Bandstruktur sind nur beim Vorliegen einer Translationssymmetrie definiert und gehen somit für ungeordnete Systeme wie gemischte 13/15-Halbleiter streng genommen verloren. Dennoch ist es zweckmäßig, den Formalismus einer Bandstruktur auch für diese zu erhalten. Zu diesem Zweck entwickelten Popescu und Zunger das Konzept der effektiven Bandstruktur (EBS).<sup>[63]</sup> Diese wird über die Abbildung der Brillouin-Zone einer Superzelle auf die zu Grunde liegende primitive Zelle erhalten. Die Bandstruktur einer Superzelle ohne Veränderung der Struktur kann durch „Falten“ erhalten werden; der entgegengesetzte Prozess wird als Entfalten bezeichnet. Seien die Wellenvektoren der primitiven Zelle  $\mathbf{k}$ , die der Superzelle  $\mathbf{K}$  und der Faltungsvektor  $\mathbf{G}_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{K}}$ . Die Faltungsbeziehung ist dann

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{G}_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{K}}. \quad (3.13)$$

Mit dem Volumen der Brillouin-Zone der primitiven Zelle  $\Omega_{\text{PZBZ}}$  und der Superzelle  $\Omega_{\text{SZBZ}}$  ergeben sich  $N = \Omega_{\text{PZBZ}}/\Omega_{\text{SZBZ}}$  Faltungsrelationen:

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{K} + \mathbf{G}_{\mathbf{k}_i \leftarrow \mathbf{K}} \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (3.14)$$

Um die Zustände der Superzelle in die primitive Zelle abzubilden, wird auf das spektrale Gewicht  $P_{m,\mathbf{K}}(\mathbf{k})$  zurückgegriffen, das einerseits durch das Überlappungsintegral der Zustände der primitiven und der Superzelle bestimmt werden kann, andererseits alleine von den ebenen Wellen-Koeffizienten, welche die Eigenzustände der Superzelle aufbauen:

$$P_{m,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) = \sum_n |\langle \psi_{m\mathbf{K}}^{\text{SZ}} | \psi_{n\mathbf{k}}^{\text{PZ}} \rangle|^2 = \sum_{\mathbf{g}} |C_{m\mathbf{K}}^{\text{SZ}}(\mathbf{g} + \mathbf{k} - \mathbf{K})|^2. \quad (3.15)$$

Die  $\mathbf{g}$  auf der rechten Seite sind die reziproken Gittervektoren der primitiven Zelle. Der Vorteil dieses Ausdrucks ist, dass die Zustände der primitiven Zelle nicht bekannt sein müssen, um die Entfaltung zu bewerkstelligen. Mit den Wellenvektorkombinationen, für die  $\mathbf{K}$  auf  $\mathbf{k}$  entfaltet, wird die spektrale Funktion  $A(\mathbf{k}; \varepsilon)$  erhalten:

$$A(\mathbf{k}; \varepsilon) = \sum_m P_{m\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_m(\mathbf{K})). \quad (3.16)$$

In der Praxis wird der  $(\mathbf{k}; \varepsilon)$ -Raum in ein Gitter mit Intervallen der Größe  $\delta\varepsilon$  und die spektrale Funktion in diesen Intervallen berechnet. Diese ist ein Maß für die Anzahl der Bänder an einem



Punkt  $(\mathbf{k}_i; \varepsilon_j)$  der primitiven Zelle und kann als Bloch-Charakter verstanden werden. Für Spinor-Wellenfunktionen, wie sie bei der Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung verwendet werden, können die beiden Spin-Komponenten unabhängig voneinander behandelt werden. Medeiros *et al.* haben diesen Formalismus in das Programm BandUP implementiert, das in dieser Arbeit zur Vor- und Nachbereitung der Bandstrukturechnungen von Superzellen verwendet wird.<sup>[64,65]</sup> Vor der eigentlichen Rechnung werden diejenigen  $\mathbf{K}$ -Punkte der Superzelle bestimmt, die in einer Faltungsbeziehung zu den  $\mathbf{k}$ -Punkten einem vorgegebenen Pfad in der Brillouin-Zone der primitiven Zelle stehen. Nach der Rechnung wird die Bandstruktur der Superzelle zur EBS entfaltet.

### 3.2.6. $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie

Die in den 1950er Jahren maßgeblich von Luttinger entwickelte  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie ist ein störungstheoretischer Ansatz zur Berechnung von Bandstrukturen, die auch heute noch insbesondere im Zusammenhang mit optischen Theorien eingesetzt wird.<sup>[66,67]</sup> Da sie keine atomistische Theorie ist und die Komplexität des zu lösenden Problems lediglich von der Anzahl der berücksichtigten Bänder bestimmt wird, erfordert sie keinen hohen Rechenaufwand. In ihrer geläufigen einfachsten Form eignet sie sich nur zur Beschreibung der Bänder in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes, was für die Berechnung optischer Phänomene direkter Halbleiter vollkommen ausreicht. An dieser Stelle soll die  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie kurz umrissen und der in dieser Arbeit verwendete Hamilton-Operator vorgestellt werden.

Ausgangspunkt der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie ist die Einteilchen-Schrödingergleichung einer Bloch-Funktion

$$\left[ \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + V_0(\mathbf{r})}_{\hat{H}_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}} \right] u_{\lambda, \mathbf{k}} = \left[ \varepsilon_{\mathbf{k}}^\lambda - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} \right] u_{\lambda, \mathbf{k}} \quad (3.17)$$

Der letzte Term auf der linken Seite gibt der Theorie ihren Namen und kann als Störung aufgefasst werden, wenn die Lösung für einen Punkt  $\mathbf{k}_0$  bekannt ist, bei dem es sich typischerweise um den  $\Gamma$ -Punkt handelt.<sup>3</sup> Die Einteilchenenergien für beliebige Wellenvektoren sind nach der Störungstheorie zweiter Ordnung damit

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^\lambda = \varepsilon_0^\lambda + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} + \sum_{\eta \neq \lambda} \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} \cdot \langle \lambda | \mathbf{p} | \eta \rangle)(\mathbf{k} \cdot \langle \eta | \mathbf{p} | \lambda \rangle)}{m_0^2 (\varepsilon_0^\lambda - \varepsilon_0^\eta)}. \quad (3.18)$$

Die Dispersion der Bänder kann über die Näherung effektiver Massen zusammengefasst werden, wobei die effektive Masse im Allgemeinen Fall richtungsabhängig ist (angezeigt durch den Index  $i$ ):

$$\frac{1}{m_{\lambda, i}} = \frac{1}{m_0} + \frac{2}{m_0^2 \mathbf{k}^2} \sum_{\eta \neq \lambda} \frac{(\mathbf{k} \cdot \langle \lambda | \mathbf{p} | \eta \rangle)(\mathbf{k} \cdot \langle \eta | \mathbf{p} | \lambda \rangle)}{\varepsilon_0^\lambda - \varepsilon_0^\eta}. \quad (3.19)$$

Die genaue Form der Richtungsabhängigkeit hängt dabei von dem betrachteten System ab. Für direkte Halbleiter in der Zinkblende-Struktur müssen die Richtungen  $[100]$ ,  $[110]$  und  $[111]$  unterschieden werden, die in der Brillouin-Zone den Pfaden vom  $\Gamma$ -Punkt zu den Punkten X, K und L entsprechen.

<sup>3</sup>Sollte es sich um einen anderen Punkt handeln, sind im Folgenden alle  $\mathbf{k}$  durch  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  zu ersetzen.

Aufbauend auf diesem Störungsansatz kann ein Hamilton-Operator konstruiert werden, dessen Elemente von einigen Parametern gebildet werden. Die Größe des Operators und die Anzahl der Parameter hängen von der Art des Systems und den zu beschreibenden Bändern ab. Hier soll ein Operator für die obersten sechs Valenz- und untersten zwei Leitungsbänder (ohne Spinentartung) eines direkten Halbleiters in der Zinkblende-Struktur beschrieben werden, wie er auch als Grundlage für die weitere Berechnung der optischen Eigenschaften verwendet wird.<sup>[68]</sup> Dabei wird das oberste Paar der Valenzbänder aufgrund der höheren effektiven Masse als Schwerlochband (*heavy hole*, hh) bezeichnet, das nächsttiefere als Leichtlochband (*light hole*, lh). Die untersten berücksichtigten Valenzbänder sind am  $\Gamma$ -Punkt aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung von den anderen abgespalten und werden als Spin-Bahn-abgespaltenes Band bezeichnet (*spin-orbit split-off*, so). Das Leitungsbandpaar wird oft als Elektronenband bezeichnet (el). Anstelle der effektiven Masse werden vier Luttinger-Parameter  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  und  $\gamma_c$  eingesetzt, die von diesen abhängen:

$$m_{\text{el}}^{-1} = \gamma_c \quad (3.20a)$$

$$m_{\text{hh}[100]}^{-1} = \gamma_1 - 2\gamma_2 \quad (3.20b)$$

$$m_{\text{hh}[110]}^{-1} = \gamma_1 - \sqrt{\gamma_2^2 + 3\gamma_3^2} \quad (3.20c)$$

$$m_{\text{hh}[111]}^{-1} = \gamma_1 - 2\gamma_3 \quad (3.20d)$$

$$m_{\text{lh}[100]}^{-1} = \gamma_1 + 2\gamma_2 \quad (3.20e)$$

$$m_{\text{lh}[110]}^{-1} = \gamma_1 + \sqrt{\gamma_2^2 + 3\gamma_3^2} \quad (3.20f)$$

$$m_{\text{lh}[111]}^{-1} = \gamma_1 + 2\gamma_3 \quad (3.20g)$$

$$m_{\text{so}}^{-1} = \gamma_1 - \frac{1}{3} \frac{\Delta_{\text{SO}}}{E_g + \Delta_{\text{SO}}} \frac{E_P}{E_g} \quad (3.20h)$$

Die Impulsmatrixelement-Energie  $E_P$  wird vom Impulsmatrixelement zwischen den p-artigen Valenzbändern und den s-artigen Leitungsbändern bestimmt:

$$E_P = \frac{2m_0}{\hbar^2} P^2 \quad (3.21)$$

$$P = -i \frac{\hbar}{m_0} \langle x | p_x | s \rangle = -i \frac{\hbar}{m_0} \langle y | p_y | s \rangle = -i \frac{\hbar}{m_0} \langle z | p_z | s \rangle \quad (3.22)$$

Dem Einfluss nicht explizit berücksichtigter Bänder wird über die Löwdin-Renormierung der Luttinger-Parameter Rechnung getragen:

$$\gamma'_1 = \gamma_1 - \frac{1}{3} \frac{E_P}{\varepsilon_{\text{CB},0}} \quad (3.23a)$$

$$\gamma'_2 = \gamma_2 - \frac{1}{6} \frac{E_P}{\varepsilon_{\text{CB},0}} \quad (3.23b)$$

$$\gamma'_3 = \gamma_3 - \frac{1}{6} \frac{E_P}{\varepsilon_{\text{CB},0}} \quad (3.23c)$$

$$\gamma'_c = \gamma_c - \frac{1}{3} \left( \frac{E_P}{\varepsilon_{\text{CB},0}} + \frac{1}{2} \frac{E_P}{\varepsilon_{\text{CB},0} + \varepsilon_{\text{SO},0}} \right) \quad (3.23d)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise der Elemente des Hamilton-Operators werden folgende Abkür-

zungen eingeführt:

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (3.24a)$$

$$k_{\parallel}^2 = k_x^2 + k_y^2 \quad (3.24b)$$

$$k_{\pm} = k_x \pm i k_y \quad (3.24c)$$

Damit werden folgende weitere Abkürzungen definiert:

$$S_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\text{so},0} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma'_1 k^2 \quad (3.25a)$$

$$H_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\text{hh},0} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma'_1 k^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma'_2 (k_{\parallel}^2 - k_z^2) \quad (3.25b)$$

$$L_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\text{lh},0} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma'_1 k^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma'_2 (k_{\parallel}^2 - k_z^2) \quad (3.25c)$$

$$C_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\text{cb},0} + \frac{\hbar^2}{m_0} \gamma'_c k^2 \quad (3.25d)$$

$$\beta_{\mathbf{k}} = \sqrt{3} \frac{\hbar^2}{m_0} \gamma'_3 k_z k_{-} \quad (3.25e)$$

$$\alpha_{\mathbf{k}} = -\sqrt{3} \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma'_2 (k_x^2 - k_y^2) + i\sqrt{3} \frac{\hbar^2}{m_0} \gamma'_3 k_x k_y \quad (3.25f)$$

$$D_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m_0} (k_{\parallel}^2 - 2k_z^2) \quad (3.25g)$$

Mit diesen können nun zunächst Unteroperatoren definiert werden. Die Valenzbänder werden durch einen  $6 \times 6$ -Operator beschrieben:

$$H_{\text{VB}} = \begin{pmatrix} S_{\mathbf{k}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \beta_{\mathbf{k}}^* & \sqrt{2} D_{\mathbf{k}} & \sqrt{\frac{3}{2}} \beta_{\mathbf{k}} & -\sqrt{2} \alpha_{\mathbf{k}} \\ 0 & S_{\mathbf{k}} & -\sqrt{2} \alpha_{\mathbf{k}}^* & -\sqrt{\frac{3}{2}} \beta_{\mathbf{k}}^* & \sqrt{2} D_{\mathbf{k}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \beta_{\mathbf{k}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \beta_{\mathbf{k}} & -\sqrt{2} \alpha_{\mathbf{k}} & H_{\mathbf{k}} & \beta_{\mathbf{k}} & \alpha_{\mathbf{k}} & 0 \\ \sqrt{2} D_{\mathbf{k}} & -\sqrt{\frac{3}{2}} \beta_{\mathbf{k}} & \beta_{\mathbf{k}}^* & L_{\mathbf{k}} & 0 & \alpha_{\mathbf{k}} \\ \sqrt{\frac{3}{2}} \beta_{\mathbf{k}}^* & \sqrt{2} D_{\mathbf{k}} & \alpha_{\mathbf{k}}^* & 0 & L_{\mathbf{k}} & -\beta_{\mathbf{k}} \\ -\sqrt{2} \alpha_{\mathbf{k}}^* & -\frac{1}{\sqrt{2}} \beta_{\mathbf{k}}^* & 0 & \alpha_{\mathbf{k}}^* & -\beta_{\mathbf{k}}^* & H_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad (3.26)$$

die Leitungsbänder durch einen  $2 \times 2$ -Operator:

$$H_{\text{CB}} = \begin{pmatrix} C_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & C_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

Die Kopplung zwischen Valenz- und Leitungsbänder geschieht über einen  $2 \times 6$ -Operator:

$$H_{VC} = \begin{pmatrix} i\frac{1}{\sqrt{3}}Pk_z & i\frac{1}{\sqrt{3}}Pk_- \\ i\frac{1}{\sqrt{3}}Pk_+ & -i\frac{1}{\sqrt{3}}Pk_z \\ -i\frac{1}{\sqrt{2}}Pk_- & 0 \\ i\sqrt{\frac{2}{3}}Pk_z & -i\frac{1}{\sqrt{6}}Pk_- \\ -i\frac{1}{\sqrt{6}}Pk_+ & -i\sqrt{\frac{2}{3}}Pk_z \\ 0 & -i\frac{1}{\sqrt{2}}Pk_+ \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

Der Acht-Band-Operator wird aus diesen Komponenten zusammengesetzt:

$$H_{8\text{-Band}} = \begin{pmatrix} H_{VB} & H_{VC} \\ H_{VC}^\dagger & H_{CB} \end{pmatrix}. \quad (3.29)$$

Diagonalisierung dieses Operators löst die Bandstruktur und Einteilchenzustände im Rahmen der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie. Erweiterungen können vorgenommen werden, um zusätzliche Bänder einzuschließen. Hier wären Modelle zur vermiedenen Kreuzung zu erwähnen, die ein weiteres, konstantes Niveau einfügen, mit dem entweder die Valenz- oder Leitungsbänder durch eine vermiedene Kreuzung aufspalten, und ein dazugehöriges Kopplungselement. Bei vermiedener Kreuzung mit den Leitungsbändern (*conduction band anticrossing*, CBAC) werden zwei solcher Niveaus eingefügt, bei vermiedener Kreuzung mit den Valenzbändern (*valence band anticrossing*, VBAC) sechs.

### 3.2.7. Beschreibung von Gitterschwingungen (Phononen) und der Thermodynamik von Kristallen

Um die thermodynamischen Eigenschaften eines quantenmechanischen Systems zu berechnen, müssen alle thermisch aktivierbaren Freiheitsgrade beschrieben werden. Für molekulare Systeme müssen translatorische, rotatorische, vibratorische und gegebenenfalls elektronische Freiheitsgrade berücksichtigt werden. Im Fall von Festkörpern fallen Translation und Rotation weg, dafür gibt es prinzipiell 3 Freiheitsgrade für jedes Atom, so dass eine hohe Zahl von Schwingungen zu erfassen wäre. Durch Ausnutzen der Periodizität können Gitterschwingungen mit einem Formalismus beschrieben werden, der dem der Bandstrukturen ähnlich ist. Ausgangspunkt ist die Entwicklung der Kristallenergie als Taylor-Reihe der Auslenkungen  $u_{\mathbf{n}\alpha i}$  um die Gleichgewichtslage bis zum zweiten Grad, das heißt in der harmonischen Näherung. Die Indizes bezeichnen die Elementarzelle an der Position  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$  im Kristall, das Atom an der Lage  $\alpha$  und die Komponente des Positionsvektors  $i$ . Damit ist die Energie

$$E(r_{\mathbf{n}\alpha i} + u_{\mathbf{n}\alpha i}) = E_0(r_{\mathbf{n}\alpha i}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}\alpha i \\ \mathbf{m}\beta j}} \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial r_{\mathbf{n}\alpha i} \partial r_{\mathbf{m}\beta j}}}_{E_{\mathbf{n}\alpha i}^{\mathbf{m}\beta j}}. \quad (3.30)$$

Die Ableitungen im zweiten Glied der Entwicklung sind die Kraft- beziehungsweise Kopplungskonstanten und unterliegen symmetriebedingten Einschränkungen. Insbesondere hängt ihre Größe aufgrund der Translationssymmetrie nur für beliebige Verschiebungen um einen Gittervektor nur von der Differenz zwischen den Einheitszellvektoren  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{m}$  ab. Die Summe aller auf ein beliebiges

Atom wirkenden Kräfte muss verschwinden, bestehend aus allen Kopplungen zu anderen Atomen und Trägheitskräften:

$$M_\alpha \ddot{u}_{\alpha i} + \sum_{\mathbf{m}\beta j} E_{\alpha i}^{\mathbf{m}\beta j} u_{\mathbf{m}\beta j} = 0. \quad (3.31)$$

Es gibt  $3NR$  gekoppelte Differentialgleichungen für  $N$  Elementarzellen mit jeweils  $R$  Atomen. In einem periodischen System können die Auslenkungen analog zu elektronischen Wellenfunktionen als ebene Welle ausgedrückt werden:

$$u_{\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{\alpha i}(\mathbf{q}) \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_\alpha - \omega t)). \quad (3.32)$$

Der Wellenvektor  $\mathbf{q}$  übernimmt die Rolle von  $\mathbf{k}$  für elektronische Bandstrukturen und trägt der Periodizität Rechnung. Einsetzen dieses Ausdrucks für die Auslenkungen ergibt ein Gleichungssystem der Ordnung  $3R$  für jeden Wert von  $\mathbf{q}$  der Form

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(\mathbf{q}) + \sum_{\beta j} \underbrace{\sum_{\mathbf{m}} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} E_{\alpha i}^{\mathbf{m}\beta j} \exp(i\mathbf{q}(r_\mathbf{m} - r_\alpha))}_{D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q})} u_{\beta j}(\mathbf{q}) = 0, \quad (3.33)$$

mit der dynamischen Matrix  $D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q})$  und der Kreisfrequenz  $\omega$ . Die  $3R$ -Lösungen für jeden Wert von  $\mathbf{q}$  bilden eine Dispersionsrelation analog zu elektronischen Bandstrukturen. Jede der Lösungen bildet einen sogenannten Zweig. Für Kristalle mit einem Atom pro Elementarzelle ergeben sich drei Zweige, die als akustische Zweige bezeichnet werden. Bei diesen bewegen sich Atome im Gleichtakt – auf diese Weise werden Schallwellen durch Kristalle übertragen, daher der Name. Weitere Zweige bei Kristallen mit mehreren Atomen pro Elementarzelle, bei denen die Atome auf den unterschiedlichen Plätzen gegeneinander schwingen, werden als optische Zweige bezeichnet. Ihre Energien liegen im Allgemeinen im Bereich von IR-Strahlung und besitzen bei unterschiedlichen Atomen in der Zelle ein Dipolmoment, so dass sie an Lichtfelder ankoppeln können. Jede Gruppe von drei Zweigen wird in einen longitudinalen und zwei transversale Zweige unterteilt. Die Anregung einer dieser quantisierten Dispersionsrelation gehorchenden Gitterschwingung wird als Phonon bezeichnet. Phononen sind Quasiteilchen, die einer Bose-Einstein-Statistik unterliegen. Das Integral über die Brillouin-Zone ergibt die Phononenzustandsdichte, welche in die Berechnung thermodynamischer Größen eingeht.

Die Berechnung thermodynamischer Größen erfolgt auf dem Weg der statistischen Thermodynamik. Deren zentrale Größe ist die Zustandssumme  $Q$ , welche als Anzahl zugänglicher Zustände zu verstehen ist. Alle thermodynamischen Größen können aus der Zustandssumme berechnet werden. Die Zustandssumme eines harmonischen Oszillators, wie er in der Näherung für die Phononen verwendet wird, lautet

$$Z = \prod_{i=1}^N \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \quad (3.34)$$

Die Gibbs-Energie wird aus der Zustandssumme berechnet:

$$G = k_B T V \left( \frac{\partial \ln(Q)}{\partial V} \right)_T - k_B T \ln(Q). \quad (3.35)$$

Ein typischer Ansatz zur Berechnung von Phononeneigenschaften basiert darauf, eine Superzelle zu konstruieren und die Atome in einer darin enthaltenen Einheitszellen in alle Richtungen auszulenken und die darauf wirkenden Kräfte der anderen Atome zu berechnen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Superzelle groß genug ist, um die Kraftkonstanten zu erfassen. In dieser Arbeit wurde das Programm PHONOPY benutzt, um die ausgelenkten Superzellen aufzusetzen und die Zustandsdichte sowie thermodynamischen Eigenschaften aus den durch die Auslenkungen resultierenden Kräfte zu berechnen.<sup>[69]</sup>

### 3.2.8. *Ab initio*-Thermodynamik

Ein erheblicher Nachteil an der Berechnung thermodynamischer Eigenschaften über Phononen ist der damit verbundenen hohe Rechenaufwand. Als günstige Alternative insbesondere für die Adsorption von Gasen auf Oberflächen (allerdings auch beispielsweise Oxidation von Festkörpern) hat sich die *ab initio*-Thermodynamik etabliert.<sup>[70]</sup> Ist die elektronische Energiedifferenz durch eine Elektronenstrukturmethode, meist DFT, berechnet, wird die thermodynamische Korrektur der Reaktion durch die Korrekturen der Produkte und Edukte bestimmt. Die zentrale Annahme der AITD ist, dass diese durch das chemische Potential  $\mu$  der Gasphase hinreichend angenähert wird. Dieses entspricht der (Gibbs-)Energie  $G$ , die erforderlich ist, ein Atom aus dem Reservoir der Gasphase zu entnehmen. Für die Gibbs-Energie der Adsorption eines Gasatoms  $\mathcal{G}$  ergibt sich anhand dieser Annahmen:

$$\Delta G^{\text{ad}}(T, P) = \frac{N_{\mathcal{G}}}{A} E_b + \frac{N_{\mathcal{G}}}{A} \Delta \mu_{\mathcal{G}}(T, P). \quad (3.36)$$

Dabei ist  $N_{\mathcal{G}}$  die Anzahl der übertragenen  $\mathcal{G}$ -Atome,  $A$  die Grundfläche der Einheitszelle und  $E_b$  die auf ein  $\mathcal{G}$ -Atom normierte elektronische Energiedifferenz, die sogenannte Bindungsenergie.

Damit werden alle thermodynamischen Beiträge der Oberfläche vollständig vernachlässigt, unter der Annahme, dass diese sich nicht durch die Adsorption ändern. Das chemische Potential der Gasphase wird oftmals aus tabellierten Werten entnommen. Das *National Institute of Standards and Technology* (NIST) hält eine geeignete Datenbank vor.<sup>[71]</sup> Die Wärmekapazität bei konstantem Druck, Enthalpie und Entropie können aus Parametern über ein Polynom (die Shomate-Gleichung) berechnet werden:

$$\frac{C_P^{\circ}}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}} = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + \frac{E}{t^2} \quad (3.37a)$$

$$\frac{H^{\circ} - H_{298.15 \text{ K}}^{\circ}}{\text{kJ mol}^{-1}} = A \cdot t + B \cdot \frac{t^2}{2} + C \cdot \frac{t^3}{3} + D \cdot \frac{t^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H \quad (3.37b)$$

$$\frac{S^{\circ}}{\text{J K}^{-1} \text{mol}} = A \cdot \ln(t) + B \cdot t + C \cdot \frac{t^2}{2} + D \cdot \frac{t^3}{3} - \frac{E}{2 \cdot t^2} + G \quad (3.37c)$$

$$t = \frac{T}{1000 \text{ K}} \quad (3.37d)$$

Die Druckabhängigkeit für die Gibbs-Energie der Gasphase ist

$$\Delta G(T, P) = \Delta G(T, P^{\circ}) + \frac{1}{2} RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right). \quad (3.38)$$

Ein weiterer Beitrag, der zu berücksichtigen ist, ist die Konfigurationsentropie. Dieser Beitrag zur Entropie tritt auf, wenn Adsorbatatome auf mehrere Plätze verteilt werden können, also für Bedeckungsgrade von  $\theta < 1$ . Für  $n$  mögliche Adsorptionsplätze ist sie

$$S_{\text{Konf}} = -nR[(1 - \theta) \ln(1 - \theta) + \theta \ln(\theta)]. \quad (3.39)$$

### 3.2.9. Spezielle quasizufällige Strukturen

Eine Mischverbindung mit zufälliger Verteilung der Konstituenten auf äquivalente Gitterplätze wird durch periodische Zellen nur angenähert. Auch große Superzellen mit zufälliger Besetzung stellen nur eine bedingte Näherung dar. Dabei ist nicht nur die langreichweitige Ordnung ein Faktor, sondern gerade auch die Korrelation über kurze Entfernung. Um eine bessere Beschreibung zu ermöglichen, entwickelten Zunger *et al.* den Ansatz der speziellen quasizufälligen Strukturen (*special quasirandom structures*, SQS).<sup>[72]</sup> Dabei wurde im ursprünglichen Ansatz alle möglichen Lagenbesetzungen in Zellen gegebener Größe überprüft, bis die Korrelationsfunktion einer zufälligen Verteilung möglichst gut reproduziert ist. Die entstehenden Zellen sind im Allgemeinen keine einfachen Superzellen, sondern haben davon abweichende Formen. Der Aufwand, diese Zellen zu erzeugen, steigt exponentiell mit der Größe der Zellen. Da seit der Entwicklung der SQS-Methode ist die berechenbare Systemgröße angestiegen, so dass der ursprüngliche Ansatz zu aufwändig ist. Ein neuerer Ansatz, der im ALLOY THEORETICAL AUTOMATED TOOLKIT (ATAT) implementiert ist, soll an dieser Stelle kurz umrissen werden.<sup>[73]</sup> Dabei wird ein Cluster-Entwicklungsansatz verfolgt, der mehrere Komponenten und mehrere Untergitter handhaben kann. Ein Cluster  $\alpha$  ist definiert als eine Reihe von Lagenbesetzungen  $\sigma$ , die in der Berechnung einer speziellen Korrelation eingehen. Die zu einem Cluster gehörende Korrelation  $\rho_\alpha$  wird als Mittelwert über die Cluster-Funktionen aller symmetrisch äquivalenten Cluster  $\alpha'$  definiert

$$\rho_\alpha(\sigma) = \langle \Gamma_{\alpha'}(\sigma) \rangle_\alpha, \quad (3.40)$$

wobei die Cluster-Funktion wie folgt definiert ist:

$$\Gamma_\alpha(\sigma) = \prod_i \gamma_{\alpha_i, M_i}(\sigma_i). \quad (3.41)$$

Der Index  $i$  läuft über die Gitterplätze. Für  $\alpha_i = 0$  (die Lage gehört nicht zu dem Cluster) ist  $\gamma_{0, M_i}(\sigma_i) = 1$ , ferner gilt die Orthogonalitätsbeziehung

$$\frac{1}{M_i} \sum_{\sigma_i}^{M_i-1} \gamma_{\alpha_i, M_i}(\sigma_i) \gamma_{\beta_i, M_i}(\sigma_i) = \begin{cases} 1 & \text{für } \alpha_i = \beta_i \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.42)$$

mit  $M_i$  als Indikator für die Spezies, welche die Lage  $i$  besetzen können.

Seien  $\Delta\rho_\alpha(\sigma)$  die Abweichung einer gegebenen Korrelation von der einer zufälligen Verteilung,  $A$  ein spezifizierter Satz von Clustern,  $L$  der größte Abstand zwischen zwei Atomen in einem Cluster, so dass für alle Cluster dieses Type  $\Delta\rho_\alpha(\sigma) = 0$  und  $\omega$  ein Gewichtungsfaktor, so ist die zu minimierende Funktion

$$O = -\omega L + \sum_{\alpha \in A} |\Delta\rho_\alpha(\sigma)|. \quad (3.43)$$

Zur Minimierung von (3.43) werden zunächst alle Superzellen mit einer vorgegebenen Atomzahl  $N$  aufgebaut und die Gitterplätze jeder Zelle zufällig und in Einklang mit der spezifizierten Zusammensetzung belegt. Aus den erzeugten Zellen wird die beste im Sinne von (3.43) ermittelt. Anschließend wird ein *simulated annealing* durchgeführt, indem Sprünge in andere Superzellen und Permutationen von Atomen versucht und aufgrund eines Metropolis-Algorithmus angenommen oder abgelehnt werden. Die neue Zelle wird übernommen, wenn sie gemäß (3.43) die bessere SQS ist.

Im Rahmen der Implementierung in das ATAT sind als Eingabe die Größe der Superzelle  $N$ , die primitive Zelle als Grundlage der möglichen Superzellen, die Zusammensetzung und die Größe der zu bildenden Cluster erforderlich. Letztere werden als maximale Entfernung für Paare, Triplets und größere Cluster angegeben.

### 3.3. Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) stellt aufgrund ihres guten Verhältnisses von der Qualität der Ergebnisse zum eingesetzten Rechenaufwand die wohl am weitesten verbreitete Klasse von Methoden in der Computerchemie. In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen der DFT kurz beschrieben werden. Im Herz der Theorie steht die Elektronendichte, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen an einem gegebenen Ort. Aus der Wellenfunktion kann sie durch Integration über die Raum- und Spinkoordinaten aller Elektronen bis auf einem und Summierung über die Spins  $\sigma$  gewonnen werden:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma} \int d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{r}, \sigma_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2. \quad (3.44)$$

Zwei wesentliche Eigenschaften der Elektronendichte lassen die Ersetzung der Wellenfunktion legitim erscheinen. Zum einen ergibt das Raumintegral über die Elektronendichte die Gesamtzahl der Elektronen:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N. \quad (3.45)$$

Zum anderen hängt der Verlauf der Dichte in der Nähe der Kernpositionen von der Ladungszahl der Kerne ab:

$$\frac{\partial \rho}{\partial r} = -2Z \rho. \quad (3.46)$$

Elektronenzahl, Kernpositionen und -ladungen definieren den Hamiltonoperator (3.2) – damit bietet die Elektronendichte eine plausible Alternative zur Wellenfunktion. Die formale Gültigkeit der DFT wurde von Hohenberg und Kohn bewiesen, während Kohn und Sham die Theorie entwickelten, welche die praktische Anwendung ermöglichte.

#### 3.3.1. Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

Jenseits der soeben genannten Plausibilitätsargumente für die Verwendung der Elektronendichte anstatt von Wellenfunktionen entwickelten Hohenberg und Kohn zwei Theoreme, welche den



Grundstein für die moderne DFT legen. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass der Grundzustand eines beliebigen Systems ein eindeutiges Funktional der Grundzustandselektronendichte  $\rho_0$  ist, da diese das externe Potential festlegt, welches wiederum den Hamiltonoperator bestimmt. Die Energie des Grundzustands  $E_0$  lässt sich in einen systemabhängigen und einem universellen Term zerlegen:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0]. \quad (3.47)$$

Die kinetische Energie der Elektronen und ihre Wechselwirkung untereinander sind universell gültig, während die Kern-Elektronen-Wechselwirkung vom System abhängt. Der funktionale Zusammenhang zwischen Elektronendichte des Grundzustands und universellem Anteil an der Energie wird durch das – unbekannte – Hohenberg-Kohn-Funktional  $F_{HK}$  hergestellt.

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem überträgt das Variationsprinzip auf die DFT und besagt, dass nur die korrekte Elektronendichte des Grundzustands die Energie des (exakten) Hohenberg-Kohn-Funktionalen minimiert, während alle anderen Testdichten  $\tilde{\rho}$  zwangsläufig eine höhere Energie ergeben:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}]. \quad (3.48)$$

Beide Theoreme können durch *reductio ad absurdum* bewiesen werden.

### 3.3.2. Kohn-Sham-Theorie

Wenngleich sie das Fundament der DFT darstellen, geben die Hohenberg-Kohn-Theoreme keinen Hinweis auf ihre praktische Umsetzung. Dies gelang mit der Kohn-Sham-Theorie. Der erste grundlegende Schritt ist die Abbildung des wechselwirkenden Mehrelektronensystems auf ein System nicht wechselwirkender Elektronen, welche die selbe Elektronendichte ergeben wie das eigentliche System. Dazu wird ein System von Hilfsorbitalen konstruiert, die sogenannten Kohn-Sham-Orbitale. Die kinetische Energie der Elektronen kann näherungsweise – das heißt unter Vernachlässigung der Elektronenkorrelation – aus den Orbitalen berechnet werden. Gleichsam ohne Berücksichtigung von Korrelationseffekten kann die interelektronische Wechselwirkung durch die Coulombwechselwirkung einander durchdringender Elektronendichten angenähert werden. Die vernachlässigten Korrelationseffekte werden gemeinsam mit der Austauschenergie<sup>4</sup> als Austausch-Korrelationsenergie  $E_{XC}$  zusammengefasst. Damit gilt für die Gesamtenergie:

$$E = T + E_{ee} + E_{Ne} + E_{NN} + E_{XC} \quad (3.49)$$

Durch Ersetzen der Energieausdrücke durch entsprechende Potentiale und Anwendung der Lagrangeschen Multiplikatorenmethode zur Minimierung der Gesamtenergie werden die Kohn-Sham-Gleichungen erhalten:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \underbrace{V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r})}_{V_{\text{eff}}(\mathbf{r})} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.50)$$

Die Potentialausdrücke werden auch als effektives Potential bezeichnet. Das externe Potential kann neben den Kernen auch andere Einflüsse, etwa externe Felder beinhalten. Die korrelationsfreie

<sup>4</sup>Die Austauschenergie ist ein Korrekturterm zur Wechselwirkungsenergie der Elektronen, der aus dem Pauli-Verbot folgt.

interelektronische Wechselwirkung wird als Hartree-Potential bezeichnet:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'. \quad (3.51)$$

Das Austausch-Korrelationspotential als solches ist im Allgemeinen nicht unmittelbar bekannt und wird aus der entsprechenden Energie bestimmt:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.52)$$

Das Austausch-Korrelationspotential ist der einzige unbekannte Beitrag. Wäre er bekannt, könnte die Schrödingergleichung durch die Kohn-Sham-Theorie exakt gelöst werden. In der Realität müssen Näherungen für (3.52) eingesetzt werden, die in Form der Austausch-Korrelationsfunktionale vorliegen und Gegenstand der Methodenentwicklung in der Kohn-Sham-DFT sind.

### 3.3.3. Funktionalklassen

Die verfügbaren Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional lassen sich in verschiedene Klassen einteilen. Grundlegend für alles weitere ist die *linear density approximation* (LDA), bei der die Energie für ein Raumelement der des gleichen Volumens eines freien Elektronengases gleicher Dichte entspricht. Damit hängt  $E_{XC}$  nur von der lokalen Dichte ab. Der Austauschanteil geht auf Slater zurück, während für den Korrelationsanteil verschiedene Umsetzungen existieren, die sich in ihren Resultaten aber nur marginal unterscheiden.

Die nächste Stufe ist die *generalized gradient approximation* (GGA). Hier kommt eine zusätzliche Abhängigkeit vom lokalen Gradienten der Elektronendichte hinzu. Ferner werden einige Bedingungen erzwungen, die das Austausch-Korrelationsloch erfüllen muss.<sup>5</sup> Es gibt viele verschiedene GGA-Funktionale. Gemein ist ihnen, dass sie für die meisten Eigenschaften bessere Resultate liefern als LDA-Funktionale. Allerdings zeigen sie auch einige Defizite, insbesondere bei der Bestimmung von Bandlücken. Dies ist leicht verständlich, da unbesetzte Orbitale bei der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen nicht ins Gewicht fallen. Das in dieser Arbeit verwendete PBE-Funktional fällt in diese Kategorie.

Die nächste Stufe der „reinen“ Dichtefunktionale wird als meta-GGA bezeichnet und beinhaltet einen Term, der von der zweiten Ableitung der Elektronendichte abhängt. Diese wird auch als kinetische Energiedichte bezeichnet. Das in dieser Arbeit verwendete TB09-Funktional (auch: mBJLDA) stellt einen Spezialfall dieser Klasse dar, da es einen meta-GGA-Austauschterm mit LDA-Korrelation verbindet, und wurde für die Berechnung elektronischer Strukturen optimiert.<sup>[74]</sup> Als *potential-only*-Funktional ist es auch nicht für andere Zwecke zu gebrauchen, da es keine sinnvolle Totalenergie liefert. Aufgrund seiner Bedeutung für diese Arbeit soll es an dieser Stelle etwas ausführlicher beschrieben werden. Das Austauschpotential geht auf eine Arbeit von Becke und Johnson zurück und stellt eine Näherung an das optimierte effektive Potential (OEP) dar, welches seinerseits eine Näherung zur Beschreibung des elektronischen Austauschterms darstellt.<sup>[75]</sup> Tran und Blaha modifizierten diesen Ansatz (mBJ: *modified* Becke-Johnson) dahingehend, dass sie

<sup>5</sup>Dieses bezeichnet die Reduktion der bedingten Aufenthaltswahrscheinlichkeit für andere Elektronen, die ein Elektron um seine Position verursacht.

das Slater-Austauschpotential durch das Becke-Roussel-Potential  $v^{\text{BR}[76]}$  ersetzen. Dies führt zu folgendem Ausdruck für das Austausch-Potential:

$$v_{\text{X},\sigma}^{\text{mBJ}}(\mathbf{r}) = cv_{\text{X},\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (3.53)$$

Das Becke-Roussel-Potential wurde entwickelt, um Charakteristika des exakten Austausch-Lochs für wasserstoffartige Atome zu reproduzieren und hat die folgende Gestalt:

$$v_{\text{X},\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left( 1 - \exp(-x_{\sigma}(\mathbf{r})) - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) \exp(-x_{\sigma}(\mathbf{r})) \right) \quad (3.54)$$

mit

$$b_{\sigma} = \sqrt[3]{\frac{x_{\sigma}^3 \exp(-x_{\sigma})}{8\pi\rho_{\sigma}}}. \quad (3.55)$$

Die Variable  $x$  wird über folgende Ausdrücke bestimmt:

$$\frac{x \exp(-\frac{2x}{3})}{x - 2} = \frac{2}{3} \pi^{\frac{2}{3}} \frac{\rho_{\sigma}^{\frac{5}{3}}}{Q_{\sigma}} \quad (3.56)$$

$$Q_{\sigma} = \frac{1}{6} (\nabla^2 \rho_{\sigma} - 2\gamma D_{\sigma}) \quad (3.57)$$

$$D_{\sigma} = \tau_{\sigma} - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_{\sigma})^2}{\rho_{\sigma}}. \quad (3.58)$$

Dabei ist  $\gamma$  ein Parameter, der zur Reproduktion an das Austauschpotential des uniformen Elektronengases justiert wurde. Der Parameter  $c$  in (3.53) schließlich ist wie folgt definiert:

$$c = \alpha + \beta \sqrt{\frac{1}{V_{\text{EZ}}} \int_{\text{EZ}} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 \mathbf{r}'}. \quad (3.59)$$

Die freien Parameter wurde durch Fehlerminimierung von Bandlücken eines Testsatzes auf  $\alpha = -0.012$  und  $\beta = 1.023 a_0^{\frac{1}{2}}$  festgelegt. Für  $c = 1$  wird das ursprüngliche, unmodifizierte Becke-Johnson-Potential erhalten. Damit enthält dieses Austausch-Potential einerseits Ausdrücke, die das exakte Austausch-Loch reproduzieren sollen, sowie anpassbare Parameter, die standardmäßig so eingestellt sind, dass die Bandlücken für eine Reihe von Verbindungen möglichst gut reproduziert werden.

Eine weitere Spielart der DFT sind die Hybridfunktionale, bei denen der Austauschterm aus einem gegebenen Austauschfunktional und Hartree-Fock-Austausch (im Zusammenhang mit DFT auch oft als exakter Austausch bezeichnet, da Hartree-Fock-Austausch streng genommen nur im Rahmen der gleichnamigen Theorie die korrekte Bezeichnung ist) zusammengesetzt wird:

$$E_{\text{X}}^{\text{Hybrid}} = (1 - a) E_{\text{X}}^{\text{DFT}} + a E_{\text{X}}^{\text{exakt}} \quad (3.60)$$

Der Parameter  $a$  steuert dabei den Anteil des exakten Austauschterms. Das auf PBE basierende Hybridfunktional PBE0 etwa verwendet 25 % exakten Austausch.<sup>[77]</sup> Da der Hartree-Fock-Austauschoperator nicht-lokal ist, nimmt der Rechenaufwand zu. Die sogenannten abstandssepa-

rierten Hybridfunktionale reduzieren den Aufwand der Rechnung, ohne die Qualität zu gefährden. Hier wird ein Abstandsparameter  $\mu$  eingeführt, der zwischen reinem DFT-Austausch und dem Hybrid austausch umschaltet. Für ausgedehnte Systeme wird oft der kurzreichweitige Austausch als Hybrid beschrieben, der langreichweitige als reine DFT:

$$E_X = (1 - a)E_X^{\text{kurz, exakt}}(\mu) + aE_X^{\text{kurz, DFT}}(\mu) + E_X^{\text{lang, DFT}}(\mu) \quad (3.61)$$

Die Umschaltung zwischen kurz- und langreichweitiger Wechselwirkung erfolgt bei  $2/\mu$ . Das HSE06-Funktional<sup>[78]</sup> zum Beispiel basiert auf PBE0 mit einem zusätzlichen Abstandsparameter von  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , entsprechend einer kurzen Austauschreichweite von  $10 \text{ \AA}$ .<sup>6</sup>

Für molekulare Systeme ist die umgekehrte Kombination aus kurzreichweisem DFT- und langreichweisem HF-Austausch üblicher. Eine spezielle Form ist das RSHX-Funktional (*range separated hybrid exchange*), bei dem der langreichweitige Austausch-Term aus reinem HF-Austausch besteht.<sup>[80,81]</sup>

$$E_{XC} = E_X^{\text{kurz, DFT}}(\mu) + E_X^{\text{lang, HF}}(\mu) + E_C^{\text{DFT}} \quad (3.62)$$

Der DFT-Anteil kann prinzipiell aus jedem Dichtefunktional berechnet werden, üblich sind etwa LDA und PBE.<sup>[80,81]</sup>

### 3.3.4. Die Basissatznäherung

Auf die Gestalt der Einelektronenwellenfunktionen  $\psi$  ist bisher nicht eingegangen worden. Im Rahmen der Basissatznäherung werden die Molekül- bzw. Kristallorbitale durch einen vorbestimmten Satz von Basisfunktionen  $\eta$  entwickelt:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_{\mu i}. \quad (3.63)$$

Die Größe des Basissatzes bestimmt die Genauigkeit, wobei ein vollständiger Basissatz unendlich groß ist, so dass in der Realität Näherungen in Bezug auf die Basissatzgröße nötig sind. Die Optimierung der Wellenfunktionen geht damit auf die Bestimmung der optimalen Koeffizienten  $c_{\mu i}$  über. Die Arbeitsgleichung ist dann analog zur Roothaan-Hall-Gleichung der Hartree-Fock-Theorie

$$\mathbf{F}^{\text{KS}} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (3.64)$$

Dabei ist  $\mathbf{F}^{\text{KS}}$  die Kohn-Sham-Matrix,  $\mathbf{C}$  die Koeffizientenmatrix,  $\mathbf{S}$  die Überlappmatrix und  $\boldsymbol{\varepsilon}$  die Diagonalmatrix der Orbitalenergien. Die Größe der Matrizen wird durch die Größe des Basissatzes festgelegt. Die Matrixelemente der Kohn-Sham- und Überlappmatrix lauten in Dirac-Schreibweise:

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^{\text{KS}} = \langle \eta_{\mu} | \hat{f}^{\text{KS}} | \eta_{\nu} \rangle \quad (3.65a)$$

$$\mathbf{S}_{\mu\nu} = \langle \eta_{\mu} | \eta_{\nu} \rangle \quad (3.65b)$$

Für molekulare Systeme sind lokalisierte Basissätze auf Grundlage von Gauss- oder Slater-Funktionen üblich. Während diese auch für ausgedehnte Systeme verwendet werden können, bieten sich hierfür

<sup>6</sup>Mit anderem Abstand folgt das ältere HSE03.<sup>[79]</sup> Diese Art Funktional wird auch kollektiv als  $\omega$ PBEh bezeichnet.

eher ebene Wellen an. Der gitterperiodische Teil der Bloch-Wellenfunktion (s. (3.9)) wird dabei als Fourier-Reihe entwickelt:

$$u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{V_{\text{EZ}}}} \sum_{\mathbf{G}} c(\mathbf{G}, \mathbf{k}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}). \quad (3.66)$$

Für die Kohn-Sham-Orbitale folgt nach (3.9):

$$\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{V_{\text{EZ}}}} \sum_{\mathbf{G}} c(\mathbf{G}, \mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{G} + \mathbf{k})\mathbf{r}). \quad (3.67)$$

Die Summe läuft in beiden Fällen über reziproke Gittervektoren. Die Größe des Basissatzes wird über einen maximalen Gittervektor festgelegt, der einer (kinetischen) Abschnittsenergie  $E_{\text{max}}$  entspricht:

$$\frac{1}{2}|\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 \leq E_{\text{max}}. \quad (3.68)$$

Die Abschnittsenergie ist die üblicherweise angegebene Größe, um den Basissatz festzulegen.

### 3.3.5. Die Projector Augmented-Wave-Methode<sup>[82,83]</sup>

Ebene Wellen werden nicht alleine eingesetzt, sondern üblicherweise mit Pseudopotentialen oder Zellmethoden kombiniert. Das liegt daran, dass Wellenfunktionen in der Nähe von Atomkernen stark oszillieren, weiter entfernt aber eher flach verlaufen. Eine Wellenfunktion mit diesen Eigenschaften zu konstruieren würde zu viele Fourier-Komponenten erfordern um noch handhabbar zu sein. Im Folgenden soll die Methode der *projector augmented waves* (PAW) beschrieben werden, die für alle in dieser Arbeit beschriebenen Rechnungen verwendet wurde. Die PAW-Methode stellt eine Vereinheitlichung von Pseudopotential- und Zellmethoden dar und führt eine Hilfswellenfunktion  $\tilde{\psi}$  ein, die mit der vollen Wellenfunktion über eine lineare Transformation  $\mathcal{T}$  verknüpft ist:

$$|\tilde{\psi}_i\rangle = \mathcal{T} |\psi_i\rangle \quad (3.69a)$$

$$|\psi_i\rangle = \mathcal{T}^{-1} |\tilde{\psi}_i\rangle. \quad (3.69b)$$

Die Hilfsfunktion wird so konstruiert, dass sie möglichst glatt verläuft und über verhältnismäßig wenige ebene Wellen konstruiert werden kann. Ferner wird der Raum in atomare Bereiche  $\Omega_a$  und zwischenatomare Bereiche  $\Omega_z$  unterteilt. Die Transformation gelingt über drei Bestandteile:

1. Einen Satz lokaler Basisfunktionen  $\chi_\alpha^a$ , die sich in den atomaren Bereichen zu der echten Wellenfunktion  $\psi_i$  aufsummieren:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{i,\alpha}^a \chi_\alpha^a(\mathbf{r}) + \Delta_i^a(\mathbf{r}) \quad \forall \mathbf{r} \in \Omega_a. \quad (3.70)$$

Hier trägt  $\Delta_i^a$  der Unvollständigkeit des Basissatzes Rechnung.

2. Einen damit assoziierten Satz von Projektorfunktionen, der mit den Entwicklungskoeffizienten in (3.70) über die Beziehung

$$c_{i,\alpha}^a = \langle p_\alpha^a | \phi_i \rangle \quad (3.71)$$

verknüpft ist.

3. Schließlich einen Satz an Hilfsbasisfunktionen  $\tilde{\chi}_\alpha^a$ , der sich in atomaren Bereichen zu  $\tilde{\phi}$  aufsummiert und in interatomaren Bereichen identische zu  $\chi$  ist.

Mit diesen Beiträgen ist die Transformation

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_a \sum_\alpha (|\tilde{\chi}_\alpha^a\rangle - |\chi_\alpha^a\rangle) \langle p_\alpha^a| \quad (3.72)$$

und die inverse Transformation

$$\mathcal{T}^{-1} = 1 + \sum_a \sum_\alpha (|\chi_\alpha^a\rangle - |\tilde{\chi}_\alpha^a\rangle) \langle \tilde{p}_\alpha^a|. \quad (3.73)$$

Die zu den Hilfsbasisfunktionen gehörenden Projektorfunktionen sind mit den Projektorfunktionen der atomaren Basisfunktionen verknüpft:

$$\langle \tilde{p}_\alpha^a| = \sum_\beta (p^a | \tilde{\chi}_\alpha^a)_{\alpha\beta}^{-1} \langle p_\beta^a|. \quad (3.74)$$

Die – relativ glatt verlaufende – Hilfswellenfunktion  $\tilde{\psi}$  wird durch ebene Wellen konstruiert, während die lokalen Basisfunktionen und Projektorfunktionen tabelliert werden. Dies ermöglicht Berechnungen mit einer kleinen Anzahl ebener Wellen.

### 3.3.6. Dispersionskorrektur<sup>[84,85]</sup>

Ein wesentliches Defizit der DFT in vielen Inkarnationen ist, dass Dispersionskräfte nicht oder nur unzureichend beschrieben werden. Dies ist besonders problematisch für Adsorptionsstudien und andere dispersiv gebundene Systeme. Die kostengünstigste Korrekturmöglichkeit besteht in einem additiven, parametrisierten Energiebeitrag:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{Disp.}} \quad (3.75)$$

Dieser Ansatz wird etwa von Grimme *et al.* verfolgt, mittlerweile in der dritten Generation (D3(BJ)). Dabei wird die Dispersionsenergie als Summe über zweiatomare Beiträge berechnet:

$$E_{\text{Disp.}}^{\text{D3(BJ)}} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} s_6 \frac{C_6^{\text{AB}}}{R_{\text{AB}}^6 + [a_1 R_{\text{AB}}^0 + a_2]^6} + s_8 \frac{C_8^{\text{AB}}}{R_{\text{AB}}^8 + [a_1 R_{\text{AB}}^0 + a_2]^8}. \quad (3.76)$$

Die Dispersionsenergie hängt von Abstand nach dem für van-der-Waals-Wechselwirkungen üblichen  $R^{-6}$ -Verlauf und einem Term höherer Ordnung nach  $R^{-8}$  ab. Die Koeffizienten sechster Ordnung werden nach der Casimir-Polder-Gleichung aus gemittelten Dipolpolarisierbarkeiten  $\alpha$  berechnet. Dabei werden für alle Elemente die Polarisierbarkeiten der Hydride berechnet und der Effekt des Wasserstoffes herausgerechnet:

$$C_6^{\text{AB}} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{1}{m} \left[ \alpha^{\text{A}_m \text{H}_n}(i\omega) - \frac{n}{2} \alpha^{\text{H}_2}(i\omega) \right] \frac{1}{k} \left[ \alpha^{\text{B}_k \text{H}_l}(i\omega) - \frac{l}{2} \alpha^{\text{H}_2}(i\omega) \right]. \quad (3.77)$$

Die Koeffizienten achter Ordnung folgen durch eine Rekursionsbeziehung:

$$C_8^{AB} = 3C_6^{AB} \sqrt{Q^A Q^B} \quad (3.78)$$

mit

$$Q^A = s_{42} \sqrt{Z^A} \frac{\langle r^4 \rangle^A}{\langle r^2 \rangle^A}, \quad (3.79)$$

wobei die  $\langle r^i \rangle$  von atomaren Dichten abgeleitete Erwartungswerte sind. Die Parameter  $s_6$ ,  $s_8$ ,  $a_1$  und  $a_2$  in (3.76) sind funktionalabhängige Fitparameter, wobei für GGA- und Hybridfunktionale  $s_6 = 1$  gilt. Der Abstand im Dämpfungsterm wird aus den  $C$ -Koeffizienten berechnet:

$$R_{AB}^0 = \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}} \quad (3.80)$$

### 3.4. Analyse der elektronischen Struktur im Hinblick auf Ladungsverteilungen und chemische Bindungen

Während in der Quantenmechanik jede Observable aus einem Operator folgt, bedient sich die Sprache der chemischen Bindung eher heuristischer Konzepte. Im Zentrum steht die chemische Bindung zwischen zumeist zwei, jedoch stets wenigen Atomen durch lokalisierte Orbitale und daraus folgende Größen wie Bindungsordnungen. Die Ladungsdichte wird auf atomare Beiträge zurückgeführt, wodurch sich das äußerst nützliche Konzept einer Partialladung ergibt. Jedoch existiert kein Operator zu diesen Größen, die daher keine physikalischen Observablen sind. Folglich gibt es kein eindeutiges oder einzig richtiges Verfahren, um Bindungsordnungen oder Partialladungen zu erhalten oder anderweitig den Charakter chemischer Bindungen zu analysieren. Von den zahlreichen existierenden Ansätzen werden hier drei in dieser Arbeit verwendete vorgestellt: die Quantentheorie von Atomen in Molekülen nach R. Bader, die Natürliche Popoulationsanalyse nach F. Weinhold und die Kristallorbitalanalyse bezogen auf die Überlappmatrix (R. Hofmann) und auf die Hamiltonmatrix (R. Dronskowski).

#### 3.4.1. Bader-Analyse (QTAIM)<sup>[86]</sup>

Die Quantentheorie von Atomen in Molekülen (*quantum theory of atoms in molecules*, QTAIM) oder Bader-Analyse partitioniert ein chemisches System in atomare Basins anhand der Topologie der Elektronendichte. Alle Punkte, an denen der Gradient der Elektronendichte verschwindet werden als kritische Punkte bezeichnet:

$$\nabla \rho(\mathbf{r}_{\text{krit}}) = \mathbf{0}. \quad (3.81)$$

Die kritischen Punkte werden anhand ihrer diagonalisierten Hesse-Matrix  $\Lambda$  klassifiziert:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (3.82)$$

Die durch die Diagonalisierung der Hesse-Matrix erhaltenen Achsen  $x, y, z$  sind die Hauptachsen am kritischen Punkt. Da die Spur der Hesse-Matrix invariant bezüglich unitärer Transformationen ist, ist sie unabhängig von der Wahl der Hauptachsen. Sie wird als *Laplacian* der Elektronendichte bezeichnet:

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \text{Tr}(\Lambda) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3. \quad (3.83)$$

Da (3.83) besonders empfindlich auf Änderungen der Elektronendichte relativ zur Umgebung reagiert, eignet sich diese Größe oftmals besser für die grafische Darstellung als die Elektronendichte selbst. Die kritischen Punkte können nun anhand des Rangs  $\omega$  und der Signatur  $\sigma$  ihrer Hesse-Matrix klassifiziert werden. Der Rang ist dabei die Anzahl der nichtverschwindenden Krümmungen ( $\lambda_i \neq 0$ ) und die Signatur die Summe der Vorzeichen, wobei positive Krümmung als  $+1$  gezählt wird und negative Krümmung als  $-1$ . Beide Werte werden kompakt als  $(\omega, \sigma)$  angegeben. Damit ergeben sich vier Arten kritischer Punkte:

- Kern-kritische oder  $(3, -3)$ -Punkte weisen drei negative Krümmungen auf und sind ein lokales Maximum. Diese Punkte treten typischerweise an den Kernpositionen auf.
- Bindungs-kritische oder  $(3, -1)$ -Punkte sind ein Minimum entlang eines Pfades und ein Maximum in der dazu senkrechten Ebene. Sie liegen zwischen zwei Kern-kritischen Punkten auf einem Bindungspfad und deuten das Vorhandensein einer chemischen Wechselwirkung hin (dabei handelt es sich oft, aber nicht zwangsläufig um eine chemische Bindung).
- Ring-kritische oder  $(3, +1)$ -Punkte sind das Minimum in einer Ebene und das Maximum entlang der dazu senkrechten Richtung. Sie liegen typischerweise in einem Ring von Kernen, zwischen denen Bindungspfade bestehen.
- Käfig-kritische oder  $(3, +3)$ -Punkte sind lokale Minima. Sie liegen in Volumina, die von über Bindungspfade verbundenen Kern-kritischen Punkten eingeschlossen werden.

Das Auftreten bestimmter kritische Punkte und diverse Eigenschaften dieser (etwa der Wert des *Laplacian*) lassen Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse zu.

Die Partitionierung in atomare Basins  $\Omega$  erfolgt durch Nullflussflächen  $S$ , die wie folgt definiert sind:

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad \forall \mathbf{r} \in S(\Omega). \quad (3.84)$$

Dabei ist  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  der Normalenvektor der Nullflussfläche. Es ist leicht zu erkennen, dass Bindungs-kritische Punkte in den Nullflussflächen liegen. Die Partialladung eines Atoms in der QTAIM (AIM-Ladung) wird durch Integration über die Elektronendichte des zugehörigen atomaren Basins erhalten:

$$q_A = \int_{\Omega_A} \rho_A d\mathbf{r}. \quad (3.85)$$

### 3.4.2. Natürliche Populationsanalyse (NPA)<sup>[87]</sup>

In der natürlichen Populationsanalyse werden natürliche Atomorbitale (NAO) erzeugt, die ihrem Namen entsprechend an den einzelnen Atomen lokalisiert sind. Aus deren Besetzungszahlen werden dann Partialladungen berechnet. Darauf aufbauend können natürliche Bindungorbitale (NBO) konstruiert werden, die versuchen, eine Lewis-Struktur nachzustellen. Da letztere in dieser Arbeit nicht verwendet werden, soll hier nur die NAO-Konstruktion beschrieben werden.



Zunächst wird die Dichtematrix  $\mathbf{P}$ , die aus den Koeffizientenmatrizen aufgebaut wird ( $P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*$  für  $N$  gepaarte Elektronen) nach der Zentrierung an einzelnen Atomen in Blöcke unterteilt:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \mathbf{P}^{AA} & \mathbf{P}^{AB} & \mathbf{P}^{AC} & \dots \\ \mathbf{P}^{AB} & \mathbf{P}^{BB} & \mathbf{P}^{BC} & \dots \\ \mathbf{P}^{AC} & \mathbf{P}^{BC} & \mathbf{P}^{CC} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.86)$$

Durch Diagonalisierung der atomaren Blöcke werden prä-NAOs erhalten. Prä-NAO mit einer hohen Besetzungszahl werden einer nach dieser gewichteten Orthogonalisierung unterzogen. Schwach besetzte prä-NAO (Rydberg-Zustände) werden zu diesen und anschließend zu an anderen Atomen lokalisierten Rydberg-Zuständen ebenfalls mit der Besetzungszahl gewichtet orthogonalisiert. Die resultierenden Orbitale sind die NAO. Die Summe über die Erwartungswerte des Einteilchen-Dichteoperators  $\Gamma$  an einem Atom ergibt dessen Elektronenzahl und, durch Subtraktion von der Kernladung  $Z$ , dessen Partialladung:

$$Q_A = Z_A - \sum_{\alpha \in A} \langle \phi_{\alpha}^{\text{NAO}} | \Gamma | \phi_{\alpha}^{\text{NAO}} \rangle. \quad (3.87)$$

Für delokalisierte Basissätze, etwa ebene Wellen, geht eine Projektion auf eine lokalisierte Basis der NPA-Analyse voraus.<sup>[88]</sup>

### 3.4.3. Analyse von Kristallorbitalen – COOP und COHP<sup>[89]</sup>

Orbitalbasierte Analysen sind aufgrund der  $k$ -Abhängigkeit der Orbitale bei ausgedehnten Systemen im Allgemeinen komplex und wenig intuitiv. Energieaufgelöste Verfahren, die auf der Zustandsdichte basieren, haben sich hier als außerordentlich hilfreich erwiesen. Das ältere Verfahren ist die Kristallorbital-Überlapp-Populationsanalyse (*crystal orbital overlap population*, COOP), welches als für periodische Fälle angepasste Mulliken-Populationsanalyse verstanden werden kann.<sup>7</sup> Die Dichtematrix  $\mathbf{P}$  wird nach der Energie aufgelöst, wobei der Beitrag bei einer gegebenen Energie als Zustandsdichtematrix  $\mathbf{P}(\mathbf{E})$  bezeichnet wird, so dass gilt

$$P_{\mu\nu} = \int^{\varepsilon_F} P_{\mu\nu}(E) dE = \int^{\varepsilon_F} \sum_i f_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) dE. \quad (3.88)$$

Die COOP ist wie folgt definiert:

$$\text{COOP}_{\mu\nu}(E) = \text{Re}\{P_{\mu\nu}(E)S_{\mu\nu}\} \quad \mu \neq \nu. \quad (3.89)$$

Da der Überlapp von Diagonalelementen stets Eins ist, ist die COOP nur für Nebendiagonalelemente sinnvoll. Bindende Zustände ergeben positive, antibindende negative Werte. Die COOP hat sich insbesondere im Rahmen der semiempirischen erweiterten Hückel-Theorie als nützliches Werkzeug zum Verständnis chemischer Bindungen erwiesen. Allerdings erbt sie die Basissatzabhängigkeit der Mulliken-Analyse. Daher hat sich als alternatives Schema die Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse (*crystal orbital Hamilton population*, COHP) etabliert. Hierbei wird

<sup>7</sup>Bei der Mulliken-Analyse werden die Elektronen anhand der Koeffizientenmatrix den einzelnen Atomen zugeschlagen. Die Diagonalelemente zählen zu dem entsprechenden Atom, die Nebendiagonalelemente werden gleichmäßig zwischen den beteiligten Atomen aufgeteilt.

die Zustandsdichte anstatt mit der Überlappmatrix mit der Hamiltonmatrix  $\mathbf{H}$  gewichtet:

$$\text{COHP}_{\mu\nu}(E)dE = P_{\mu\nu}(E)H_{\mu\nu}(E)dE. \quad (3.90)$$

Dabei sind negative Werte bindend und positive antibindend. Das über alle Beiträge summierte Integral der COHP bis zum Fermi-Niveau ergibt die Summe der Einelektronenenergien. Auch wenn die Beziehung zwischen COHP und Bindungsstärken nicht quantitativ festzumachen ist, ist eine Abschätzung relativer Bindungsstärken für ähnliche Systeme möglich.

Da nichtlokale Basissätze wie ebene Wellen nicht einzelnen Atomen zugeordnet sind, muss auch vor Anwendung der COOP/COHP zunächst eine Projektion auf eine lokale Basis erfolgen.<sup>[90]</sup> Hierbei sind minimale Basen üblich. Dies ist auch vorteilhaft, wenn die DOS selbst in Einzelbeiträge zerlegt werden soll. Das in VASP eingesetzte Projektionsschema verwendet Kugelflächenfunktionen, wobei ein signifikanter Teil der Ladungsdichte verloren geht, so dass sich die Einzelbeiträge nicht zur Gesamt-DOS aufsummieren. Bei der Projektion auf eine lokale Basis sind die Verluste deutlich geringer.

## 4. Temperaturabhängige H-Bedeckung der Si(001)-Oberfläche unter MOVPE-Bedingungen

Voraussetzung für die theoretische Beschreibung eines Experiments ist eine realistische Darstellung der experimentellen Bedingungen. Für MOVPE-Wachstumsprozesse beinhaltet dies neben äußeren Einflüssen wie Temperatur und Zusammensetzung und Druck der Atmosphäre im Reaktor auch die Beschaffenheit der Oberfläche. Deren Reaktivität hängt insbesondere von dem Bedeckungsgrad der Oberfläche ab. Die Bedingungen, unter denen das Substrat präpariert wird, sind so gewählt, dass bei niedrigen Temperaturen die Si(001) $2 \times 1$  : H-Rekonstruktion vorliegt (im Folgenden als monohydrierte Oberfläche bezeichnet), bei höheren Temperaturen die Si(001) $4 \times 2$ -Rekonstruktion (freie Oberfläche). Welcher Bedeckungsgrad  $\theta$  bei einer gegebenen Temperatur vorliegt, wurde durch die im Folgenden beschriebenen Rechnungen untersucht. Dabei wurden mehrere Ansätze miteinander im Hinblick auf Übereinstimmung mit experimentellen Eckdaten und den mit ihnen verbundenen Rechenaufwand verglichen. Teile der hier vorgestellten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht.<sup>[53]</sup>

### 4.1. Methodik

Alle Rechnungen wurden mit VASP 5.3.5 durchgeführt.<sup>[91–94]</sup> Alle Strukturen wurden mit PBE<sup>[95,96]</sup>-D3<sup>[84,85]</sup>/PAW<sup>[83]</sup> optimiert, der Energieabschnitt für die ebene Wellen-Basis betrug 350 eV. Der  $k$ -Raum wurde mit einem  $\Gamma$ -zentrierten Monkhorst-Pack-Gitter abgetastet, wobei eine  $(4, 2, 1)$ -Unterteilung für die  $4 \times 2$ -Superzelle mit vier Si-Dimeren verwendet wurde.<sup>[62]</sup> Für Superzellen wurde die  $k$ -Punktdichte entsprechend reduziert. Im D3-Schema wurden ein Abschnittsradius von 50.2 Å und ein Radius von 21.2 Å für die Bestimmung der Koordinationszahl verwendet. Elektronische Energien wurden auf  $1 \times 10^{-5}$  eV konvergiert, Kräfte auf  $1 \times 10^{-2}$  eV Å<sup>-1</sup>. Die auf diese Weise ermittelte Gitterkonstante für Si beträgt 5.421 Å (exp.: 5.415 Å).<sup>[97]</sup>

Für Phononenrechnungen wurde Phonopy 1.8.2 zur Vor- und Nachbereitung verwendet.<sup>[69]</sup> Zur Bestimmung der Phononenzustandsdichte wurde ein  $\Gamma$ -zentriertes  $q$ -Gitter mit einer  $(8, 4, 1)$ -Unterteilung benutzt. Die Größe der Superzellen für die Phononenberechnungen betrug  $(2 \times 2)$ . Thermodynamische Korrekturen wurden für den Temperaturbereich 300 K bis 1500 K in 10 K-Schritten berechnet.

Die Oberflächenzelle wurde nach dem *frozen double layer*-Ansatz (FDL) konstruiert. Grundlage ist eine Zelle mit acht Si-Lagen, von denen die untersten beiden auf den Positionen im Volumen des

Tabelle 4.1.: Parameter für die Shomate-Gleichung zur Berechnung der Gibbs-Energie von  $\text{H}_2$ .<sup>[98]</sup>

T-Bereich / K	298 – 1000	1000 – 2500
<i>A</i>	33.0662	18.563 083
<i>B</i>	−11.3634	12.257 357
<i>C</i>	11.4328	−2.859 786
<i>D</i>	−2.772 874	0.268 238
<i>E</i>	−0.158 558	1.977 990
<i>F</i>	−0.980 797	−1.147 438
<i>G</i>	172.707 974	156.288 133
<i>H</i>	0.0	0.0

Festkörpers belassen werden. Die Unterseite wird mit zwei H-Atomen pro Si-Atom abgesättigt. Zur Modellierung des Desorptionsgleichgewichts wird von Reaktion 4.1 ausgegangen:



Dabei symbolisiert  $[\text{Si-H}]$  die monohydrierte Oberfläche und  $[\text{Si}\theta]$  eine Oberfläche mit Bedeckungsgrad  $\theta$ . Die Reaktionsenergie wird wie üblich als Differenz der Totalenergien bestimmt, entsprechend 4.1 als Desorptionsenergie. Analog gilt dies für die thermodynamischen Beiträge.

Die Gibbs-Energie von  $\text{H}_2$  wurde nach der Shomate-Gleichung (3.37d) mit den in Tabelle 4.1 aufgeführten Parametern berechnet.

## 4.2. Auswahl von Zellen intermediärer Bedeckung

Grundlage aller Zellen ist die  $\text{Si}(001)(4 \times 2)$ -Rekonstruktion, aus Konsistenzgründen auch für die  $\text{Si}(001)2 \times 1$  : H-Oberfläche, bei der eine kleinere Zelle ausreichend gewesen wäre. Die Einheitszelle enthält vier Si-Dimere, was für intermediäre Bedeckungsgrade unterschiedliche Konfigurationen der Zelle ermöglicht. Da H-Atome auf der teilhydrierten Oberfläche beweglich sind und ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand simuliert werden sollte, wurde jeweils die energetisch günstigste Anordnung gewählt. Es wurden Anordnungen mit Bedeckungen von 25, 50 und 75 % in Betracht gezogen, womit stets eine gerade Anzahl an Leerstellen bzw. H-Atomen zu verteilen war. Anhand einer Bedeckung von 50 % wurden verschiedene mögliche Anordnungen untersucht, die in Abbildung 4.1 dargestellt sind. Die Energieunterschiede zwischen den einzelnen Strukturen liegen im Bereich bis zu 1.22 eV pro  $4 \times 2$ -Superzelle. Anordnungen, bei denen einzelne Dimere entweder voll oder gar nicht besetzt sind, sind dabei energetisch günstiger als solcher mit halb besetzten Dimeren. Die günstigste Anordnung ist die mit alternierend hydrierten und freien Dimerreihen – dies wird durch die periodischen Randbedingungen unterstützt, da auf diese Weise innerhalb einer Reihe die Anordnung der freien beziehungsweise hydrierten Oberfläche erreicht wird. Für die halbhydrierte Oberfläche wird im Weiteren diese günstigste Anordnung verwendet.

Die Untersuchung der zu 50 % hydrierten Zellen zeigt, dass Anordnungen stabiler sind, wenn einzelne Dimere vollständig hydriert oder frei sind, als wenn ein Dimer ein einzelnes H-Atom trägt. Daher bleiben für Zellen mit 25 und 75 % H-Bedeckung nur jeweils eine Anordnung mit einem

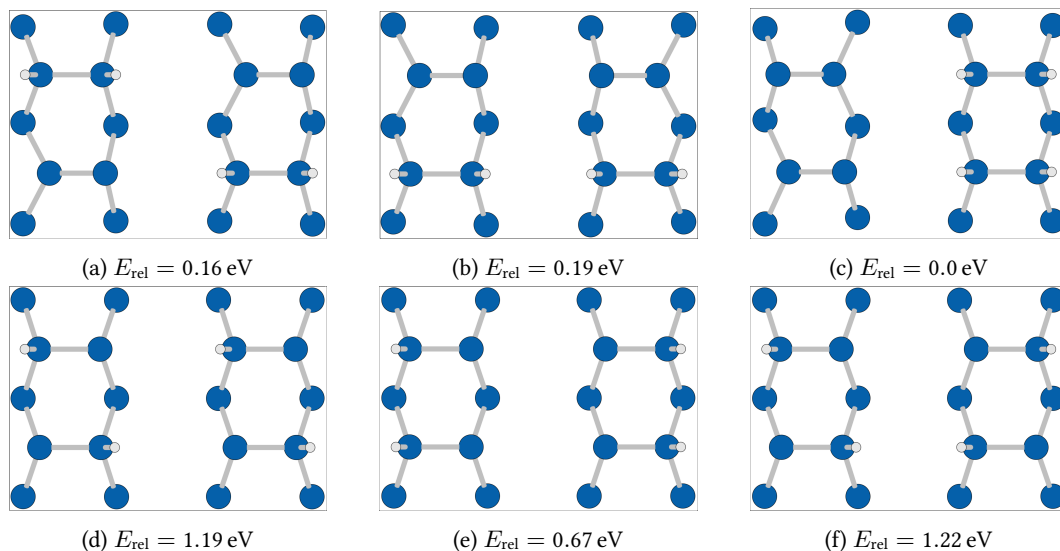


Abbildung 4.1.: Untersuchte Strukturen mit 50 % H-Bedeckung. Nur die obersten beiden Si-Schichten sind dargestellt. Blau: Si, grau: H.

besetzten beziehungsweise einem freien Dimer übrig. Diese Anordnungen sind zusammen mit einer Darstellung der freien und hydrierten Oberfläche in Abbildung 4.2 gezeigt.

Anordnungen mit nur teilweise besetzten Dimeren wurden bei Diffusionsstudien beobachtet<sup>[27]</sup> und können auch bei bestimmten Adsorptionsmechanismen auftreten.<sup>[29]</sup> Daher sind sie durchaus relevant, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, bei denen eine rege H-Diffusion auftritt. Im Kontext der hier untersuchten Fragestellung soll jedoch von den jeweils energetisch stabilsten Strukturen in den gegebenen Zellen ausgegangen werden.

### 4.3. Elektronische Energien

Die elektronischen Energiedifferenzen (Desorptionsenergien) gemäß der Reaktion 4.1 sind für die jeweils energetisch günstigste Konfiguration der Submonolage in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Alle Werte wurden mit PBE-D3 und HSE06-D3 berechnet. In beiden Fällen schwanken die einzelnen Werte um einen Mittelwert, ohne dass ein klarer Trend zu erkennen wäre. Dieser Umstand kann darauf zurückgeführt werden, dass die periodischen Randbedingungen bei der kleinen Zellgröße zu Artefakten in Form einer Wechselwirkung entlang der Dimerreihe führen. So entspricht etwa die Zelle für  $\theta = 0.5$  einer Anordnung von einander abwechselnden hydrierten und freien Dimerreihen. Dies ist zwar die energetisch günstigste Anordnung für diese Zellgröße, jedoch keine realistische Darstellung der reellen Oberfläche. Dass die Si-H-Bindungsenergie vom Bedeckungsgrad abhängt, ist zumindest für kleine Bedeckungsgrade literaturbekannt.<sup>[29]</sup> Die berichteten Adsorptionswärmen nehmen für niedrige Bedeckungsgrade mit selbigem zu, wobei die Zunahme innerhalb der jeweiligen Fehlerbereiche liegt. Da die Schwankungen der hier erhaltenen Desorptionsenergien zum Teil auf Zellgrößeneffekte zurückgeführt werden können, werden für alle weiteren Rechnungen die gemittelten Werte benutzt.

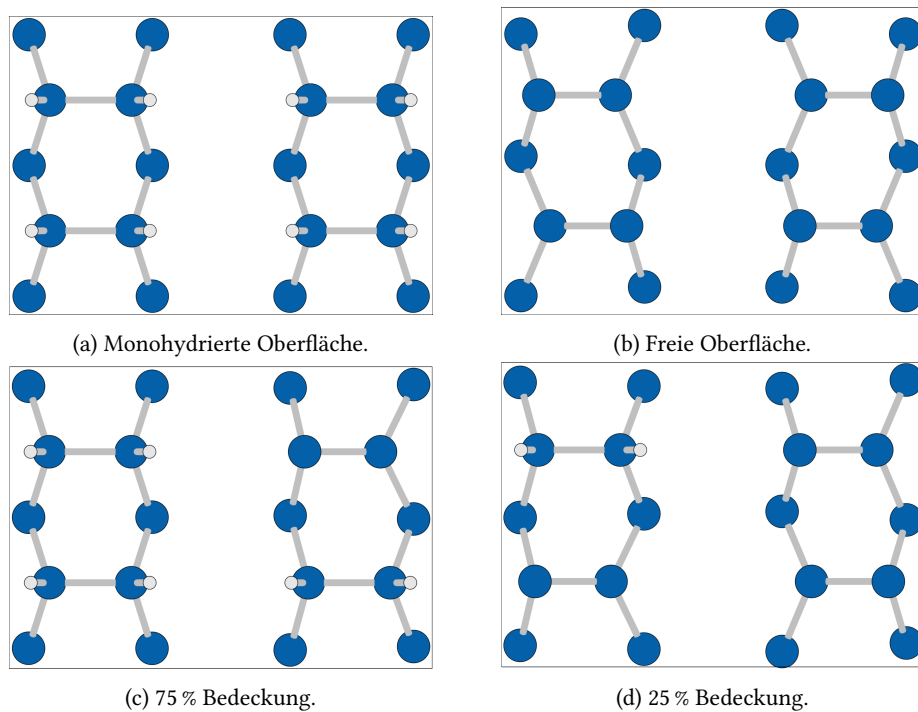


Abbildung 4.2.: Darstellung der verwendeten Oberflächenelemente für Voll- und Teilhydrierung sowie die freie Si-Oberfläche. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die obersten beiden Si-Schichten gezeigt. Blau: Si, grau: H.

Tabelle 4.2.: Desorptionsenergien pro H-Atom in  $\text{kJ mol}^{-1}$  ausgehend von einer Monolage zu verschiedenen Bedeckungsgraden und Durchschnitt über alle Bedeckungsgrade.

$\theta$	0.75	0.50	0.25	0.00	$\Delta E_{\text{av}}$
PBE-D3	92.9	88.8	90.1	88.7	90.1
HSE06-D3	108.2	104.2	105.4	104.0	105.5

Beide Funktionale sagen – in Einklang mit der stabilen Si–H-Bindung – einer endergonischen Desorption voraus, wobei HSE06-D3 die Stabilität um etwa  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher angibt als PBE-D3. Dies stimmt mit dem Trend von GGA-Funktionalen, Bindungsenergien zu unterschätzen, überein. Verglichen mit in der Literatur berichteten experimentell für 760 K bis 970 K bestimmten Chemisorptionsenergien von  $(1.9 \pm 0.3) \text{ eV}$  pro  $\text{H}_2$ -Molekül ( $(91.7 \pm 14.5) \text{ kJ mol}^{-1}$  pro H-Atom) ergibt der mit PBE-D3 bestimmte Wert die bessere Übereinstimmung.<sup>[36]</sup> Andere theoretische Arbeiten, zum Teil an Cluster-Modellen, auf der Basis von DFT- und QMC-Ansätzen deuten auf Energien in der Größenordnung 2 eV bis 2.5 eV pro  $\text{H}_2$ -Molekül hin ( $96.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $120.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),<sup>[34,99]</sup> streuen allerdings insgesamt über einen Bereich von 1.9 eV bis 2.9 eV.<sup>[29]</sup> Von einem theoretischen Standpunkt aus, sollte das HSE06-Funktional „bessere“ Werte als PBE liefern, im Sinne einer Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Werten. Allerdings machen die hohen Temperaturen im Experiment verglichen mit dem absoluten Nullpunkt in den Rechnungen einen direkten Vergleich nur bedingt aussagekräftig – dieser kann erst durch zu Rechnungen mit Berücksichtigung experimenteller Bedingungen erfolgen, die im Folgenden diskutiert werden.

#### 4.4. *Ab initio*-Thermodynamik

Werden die Gibbs-Energien für die verwendeten Oberflächen berechnet, so ist die Zelle mit der jeweils niedrigsten Gibbs-Energie die bei einer gegebenen Temperatur vorherrschend. Für den AITD-Ansatz sind die entsprechenden Verläufe der Desorptions-Gibbs-Energie in Abbildung 4.3 gezeigt. Basierend auf den HSE06-D3-Energien wird die hydrierte Oberfläche bis etwa 1025 K als stabil bestimmt. Im Temperaturbereich von 1025 K bis 1100 K ist demnach der Bedeckungsgrad  $\theta = 0.75 \text{ ML}$  stabiler. Die halbe Bedeckung wird für 1100 K bis 1280 K vorhergesagt, anschließend folgt  $\theta = 0.25 \text{ ML}$  bis 1410 K. Danach ist die freie Oberfläche am stabilsten. Der vergleichsweise breite Stabilitätsbereich der halben Bedeckung kann auf die Konfigurationsentropie zurückgeführt werden, die hierfür maximal ist. Sie ist darüber hinaus überhaupt für die Abfolge der einzelnen Bereiche verantwortlich: wird sie vernachlässigt, kreuzen alle Kurven die  $T$ -Achse bei einer Temperatur von ungefähr 1040 K (PBE-D3), was einer unmittelbaren Desorption zur freien Oberfläche entspricht (siehe Abbildung 4.4).

Mit PBE-D3-Energien ausgehend verschieben sich sämtliche Temperaturangaben relativ zu den für HSE06-D3 getroffenen um etwa 200 K zu niedrigeren Werten. Im Vergleich zu den Schlussfolgerungen aus den oben geschilderten RAS-Experimenten stimmen zumindest für den AITD-Ansatz die PBE-basierten Werte besser überein. Die Schwingungen der Oberfläche zu vernachlässigen erscheint jedoch sowohl für Si–H-Schwingungen als auch für die hier untersuchten hohen Temperaturen eine gewagte Annahme zu sein und muss mit Phononenrechnungen überprüft werden. Die geschieht im Folgenden.

#### 4.5. Phononenrechnungen

Die Berücksichtigung von Oberflächenschwingungen durch explizite Phononenrechnungen (EP) an allen Bedeckungen führt zu den in Abbildung 4.5 gezeigten Desorptionskurven. Im Vergleich zu den AITD-Rechnungen (Abbildung 4.3) bleibt das qualitative Bild erhalten, jedoch werden alle Kurven um etwa 200 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Dies deutet an, dass die Schwingungen der Oberfläche die freie Oberfläche stabilisieren. Die Desorption zu  $\theta = 0.75 \text{ ML}$  beginnt bei 875 K,

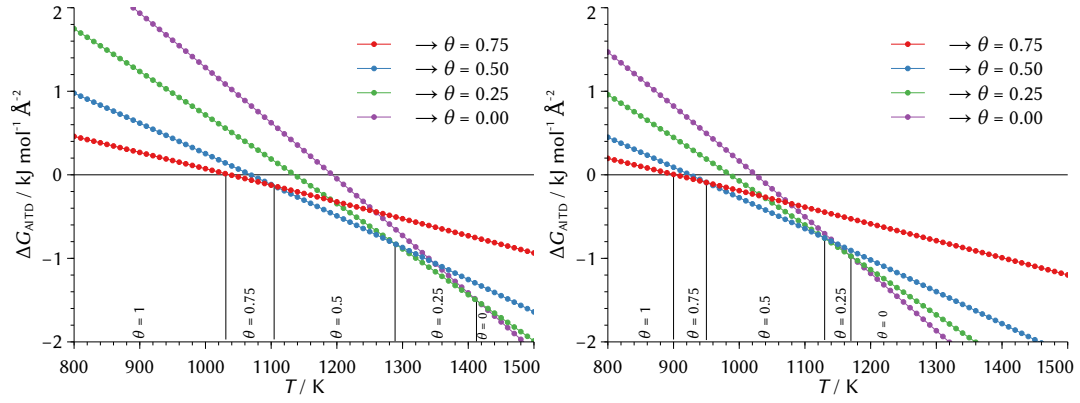


Abbildung 4.3.: Desorptions-Gibbs-Energien für die verwendeten Oberflächenzellen nach dem AITD-Ansatz für einen  $\text{H}_2$ -Partialdruck von 50 mbar. Basierend auf elektronischen Energien nach HSE06-D3 (links) und PBE-D3 (rechts).

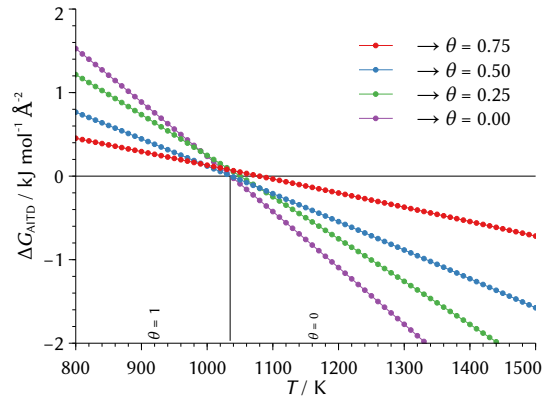


Abbildung 4.4.: AITD-Desorptions-Gibbs-Energien auf PBE-D3-Basis ohne Konfigurationsentropie.



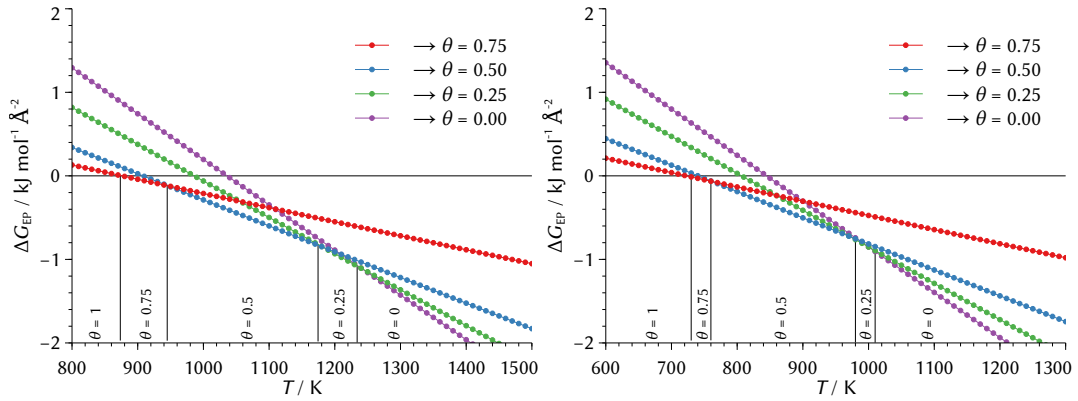


Abbildung 4.5.: Desorptions-Gibbs-Energien für die verwendeten Oberflächenzellen nach dem EP-Ansatz für einen  $\text{H}_2$ -Partialdruck von 50 mbar. Basierend auf elektronischen Energien nach HSE06-D3 (links) und PBE-D3 (rechts).

die freie Oberfläche wird bei 1240 K erreicht. Bemerkenswerterweise ist der Stabilitätsbereich für  $\theta = 0.25$  ML etwa halb so breit wie im AITD-Ansatz und etwa so breit wie der für  $\theta = 0.75$  ML hier. Gleichzeitig wird der Stabilitätsbereich der Halbbedeckung um etwa 50 K verbreitert. Beide Beobachtungen deuten an, dass die Schwingungen freier Dimere besonders dann stabilisierend wirken, wenn sie einander benachbart sind, während benachbarte hydrierte und freie Dimere weniger stabilisierend wirken. Werden die PBE-D3-Energien zu Grunde gelegt, verschiebt sich der gesamte Verlauf wieder um etwa 200 K zu niedrigeren Temperaturen. Die Verschiebung durch das Funktional und die Berücksichtigung von Phononenbeiträgen sind betragsmäßig etwa gleich. Daraus resultiert, dass die HSE06-D3-basierten Phononenrechnungen und der PBE-D3-basierte AITD-Ansatz durch Fehlerkompensation ungefähr das gleiche Resultat liefern.

Zwei Größen müssen auf Ihre Konvergenz hin überprüft werden, um die Güte der Phononenrechnungen abzuschätzen: die Anzahl der Atomlagen in der Zelle und die Größe der Superzelle. Die Phononen-DOS für die freie und monohydrierte Oberfläche in vier unterschiedlich großen Zellen sind in Abbildung 4.6 dargestellt: je eine  $(2 \times 2)$  und  $(3 \times 3)$ -Superzelle mit sechs Lagen und eine  $(2 \times 2)$ -Superzelle mit acht und zehn Lagen. Die DOS für die beiden sechslagigen Zellen verläuft gleich – dies zeigt, dass die kleinstmögliche Superzelle ausreichen ist. Mit steigender Lagenzahl wächst der Bereich von  $0 \text{ cm}^{-1}$  bis  $90 \text{ cm}^{-1}$  der Atomzahl entsprechend. In diesem Bereich liegen die Schwingungen des Si-Gitters. Bei höheren Wellenzahlen erscheinen Oberflächenschwingungen, die von der Lagenzahl unabhängig sind. Im Fall der monohydrierten Oberfläche treten beim Übergang von sechs auf acht Lagen kleinere Änderungen im Bereich kleiner Wellenzahlen um Null auf.<sup>1</sup> Da Schwingungen kleiner Wellenzahl einen erheblichen Einfluss auf entropische Terme haben und keine Kompensation mit der freien Oberfläche zu erkennen ist, sollten Zellen mit acht Lagen verwendet werden.

Eine Überlagerung der Phononen-DOS der freien und monohydrierten Oberfläche ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Si-H-Streckschwingungen bei  $335 \text{ cm}^{-1}$  und die Dimer-Kippschwingungen bei  $95 \text{ cm}^{-1}$  sind der augenfälligste Unterschied. Die Schwingungen bei  $355 \text{ cm}^{-1}$  sind die Streck-schwingungen der zur Absättigung der Unterseite verwendeten H-Atome. Kleinere Änderungen

<sup>1</sup>Der Ursprung negativer Wellenzahlen liegt im verwendeten FDL-Modell, bei dem die Zelle nicht vollständig relaxiert ist.

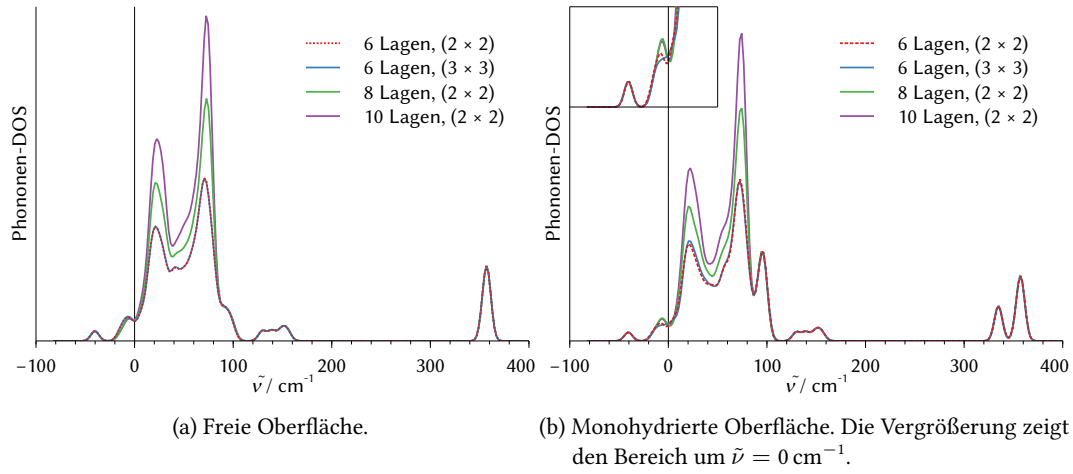


Abbildung 4.6.: Konvergenz der Phononen-DOS nach Lagenzahl und Superzellgröße.

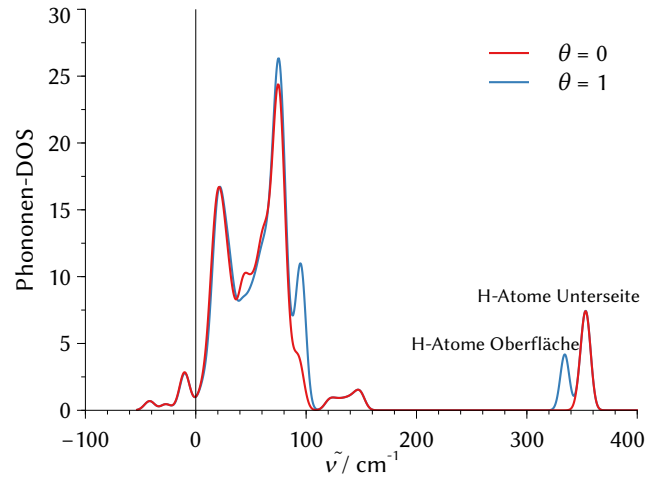


Abbildung 4.7.: Überlagerung der Phononen-DOS der freien und monohydrierten Oberflächenzelle.

bei  $45 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $75 \text{ cm}^{-1}$  sind auf die Verkipfung der Si-Dimere auf der freien Oberfläche zurückzuführen.

Ergänzend ist die Phononendispersion der freien und monohydrierten Oberfläche in Abbildung 4.8 dargestellt. Aufgrund der hohen Anzahl an Phononenzweigen der Zelle der  $(4 \times 2)$ -Rekonstruktion ist diese sehr unübersichtlich. Dennoch lassen sich die Zweige der Si-H-Oberflächenschwingungen mit ihrer geringen Dispersion erkennen (blau hervorgehoben). Die verkipnungsbedingten Änderungen gehen in den anderen Zweigen unter und lassen sich bestenfalls erahnen. Da die Si-H-Schwingungen den dramatischeren Effekt zeigen, kann ihnen die größere Bedeutung zugeschrieben werden.

Der mit Phononenrechnungen verbundene Aufwand insbesondere für Zellen niedriger Symmetrie lässt eine günstigere Alternative wünschenswert erscheinen, zumal dies auch andere Bedeckungsgra-

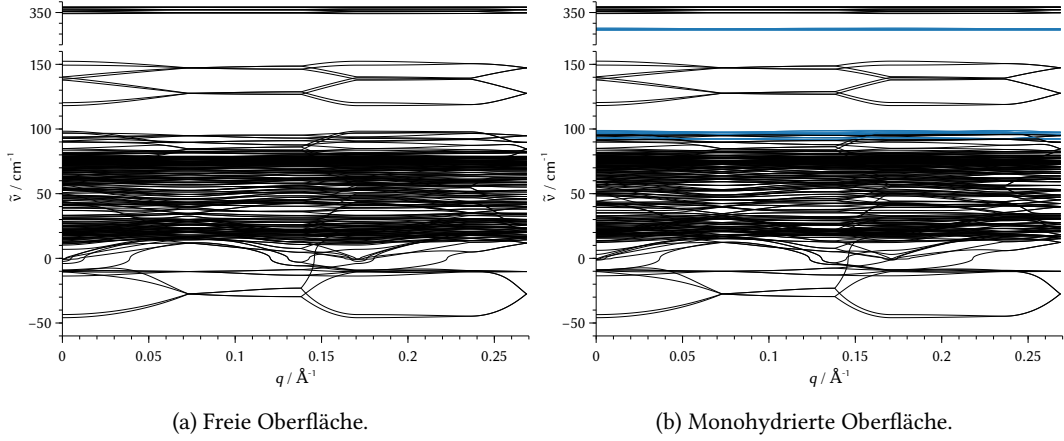


Abbildung 4.8.: Phononendispersion der freien und monohydrierten Zelle. Phononenzweige, die durch die Si-H-Schwingungen an der Oberfläche hervorgerufen werden, sind in blau markiert. Der Bereich zwischen  $160$  und  $320 \text{ cm}^{-1}$  wurde herausgeschnitten und ist frei von Phononenzweigen.

de zugänglich machen würde. Aus dem Verlauf der Phononen-DOS ergibt sich die Interpolation von Phononen (IP) als solche Alternative. Dabei werden die thermodynamischen Korrekturen in Gestalt des chemischen Potentials linear zwischen der vollständig hydrierten und der freien Oberfläche interpoliert:

$$\mu(\theta) \approx \theta \cdot \mu_{\theta=1} + (1 - \theta) \cdot \mu_{\theta=0}. \quad (4.1)$$

Auf diese Weise werden auch künstliche Einflüsse der verwendeten intermediär bedeckten Zellen herausgemittelt. Die Ergebnisse dieses Ansatzes sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Verglichen mit dem EP-Ansatz kommt es nur zu kleinen Änderungen, charakteristische Temperaturen verschieben sich um weniger als 40 K. Das relative Verhältnis der Stabilitätsfenster ähnelt wieder stärker dem AITD-Ansatz, was in der Tat darauf hindeutet, dass die Anordnung der adsorbierten H-Atome in der Zelle einen starken Einfluss auf die resultierende berechnete Bedeckung hat.

Ein positiver Aspekt des IP-Ansatzes ist, dass das chemische Potential der Oberfläche nur noch vom Bedeckungsgrad abhängt. Auch die Anzahl der desorbierenden H-Atome lässt sich in eine entsprechende Form bringen:

$$N_H = (1 - \theta) \cdot 8. \quad (4.2)$$

Der Faktor acht resultiert aus der Anzahl der zu besetzenden Bindungsstellen in der verwendeten Zelle. Damit lässt sich auch die Desorptions-Gibbs-Energie in eine Form bringen, die nur noch die finale Bedeckung, Temperatur und Druck als Variablen enthält:

$$\Delta G_{\text{IP}} = \frac{(1 - \theta)8}{A} \left( \Delta E + \Delta \mu(\theta, T) + \frac{1}{2}RT \ln \left( \frac{P}{P^\ominus} \right) \right) + \frac{8}{A}RT [\theta \ln(\theta) + (1 - \theta) \ln(1 - \theta)]. \quad (4.3)$$

Damit ist die stabilste Bedeckung für gegebene Temperatur und Druck diejenige, welche  $\Delta G$  minimiert. Das Ergebnis der Rechnung hängt damit nicht mehr von den verwendeten Zellen mittlerer Bedeckung ab (abgesehen davon, dass  $\Delta E$  durch Mittelung erhalten wurde). Dieses Vorgehen ermöglicht nun, für den IP-Ansatz (und auch für den AITD-Ansatz), die thermodynamisch günstigste

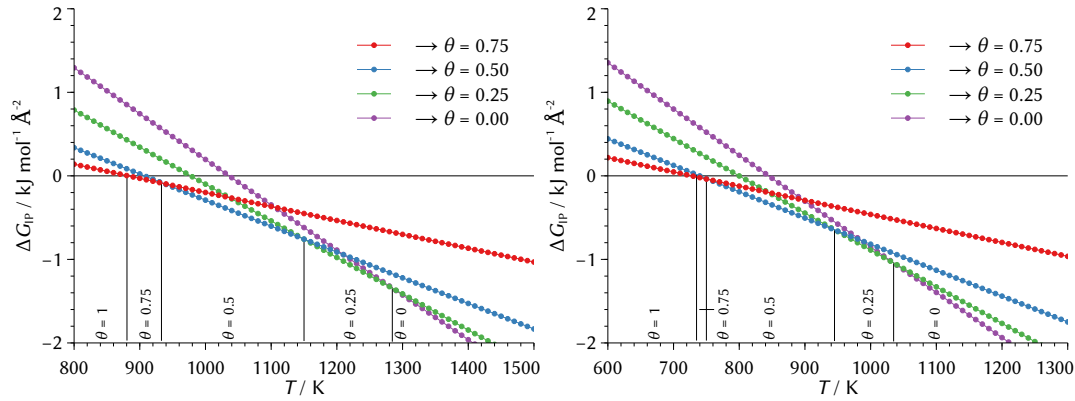


Abbildung 4.9.: Desorptions-Gibbs-Energien für die verwendeten Oberflächenzellen nach dem IP-Ansatz für einen  $\text{H}_2$ -Partialdruck von 50 mbar. Basierend auf elektronischen Energien nach HSE06-D3 (links) und PBE-D3 (rechts).

Bedeckung im gesamten Intervall  $1 > \theta > 0$  als Funktion von Temperatur und Druck darzustellen. Dies ist für den IP- und AITD-Ansatz mit elektronischen Energien aus beiden verwendeten Funktionalen in Abbildung 4.10 gezeigt.

Ein unmittelbarer Vergleich mit experimentellen Befunden ist wiederum schwierig, da aus den vorliegenden RAS-Messungen von Brückner *et al.* keine eindeutige  $\theta(T)$ -Beziehung hergestellt werden kann.<sup>[37]</sup> Die einzigen verlässlichen Fixpunkte sind die Grenzen des experimentellen Temperaturbereichs (670 K – hydrierte Oberfläche, 1270 K – freie Oberfläche) und die Temperatur von 1070 K, bei welcher die RAS-Antwort noch große Ähnlichkeit mit der der hydrierten Oberfläche aufweist. Die Verschiebung eines Minimums der RAS-Kurve zur Lage des entsprechenden Minimums der Antwort für die freie Oberfläche wird mit einer thermischen Verschiebung erklärt. Wird ein Bereich von 10 % Bedeckung beziehungsweise Leerstellen als Toleranzbereich angenommen, so geben alle in Abbildung 4.10 gezeigten Kurven die Bedeckung bei niedriger Temperatur korrekt wieder. Für die hohe Temperatur von 1270 K sagen nur die PBE-IP-Ergebnisse eine Bedeckung von  $\theta < 0.1$  voraus, während alle anderen Ansätze eine Restbedeckung anzeigen. Die Temperatur von 1070 K ist aufgrund ihrer Bedeutung in der RAS-Studie hier besonders interessant, und enthält ungefähr den Wendepunkt der HSE06-IP- und PBE-AITD-Kurve bei  $\theta \approx 0.5$ . Da bei weiterer Desorption ab hier erstmalig der Charakter der freien Oberfläche überwiegt, kann dies die entsprechende RAS-Antwort erklären, die Charakteristika der freien und hydrierten Oberfläche vereinigt. Der PBE-IP-Ansatz sagt bei dieser Temperatur einen Bedeckungsgrad nur knapp über 10 % voraus, was mit dem RAS-Signal nicht in Einklang zu bringen ist.

Bis auf die Restbedeckung bei hohen Temperaturen stimmen die HSE06-IP- und PBE-AITD-Ergebnisse am besten mit den berichteten experimentellen Befunden überein. Da der IP-Ansatz eine vollständigere Beschreibung nicht zu vernachlässigender thermodynamischer Effekte darstellt, kann der HSE06-IP-Ansatz als zuverlässiger erscheinen. Die durch Kompensation gegenläufiger Effekte bedingte Übereinstimmung der PBE-AITD-Ergebnisse damit ist allerdings bemerkenswert – es kann zwar nicht davon ausgegangen werden, dass dies für alle Systeme der Fall ist, dennoch ermöglicht dies eine schnelle und günstige Möglichkeit, thermodynamische Größen abzuschätzen.

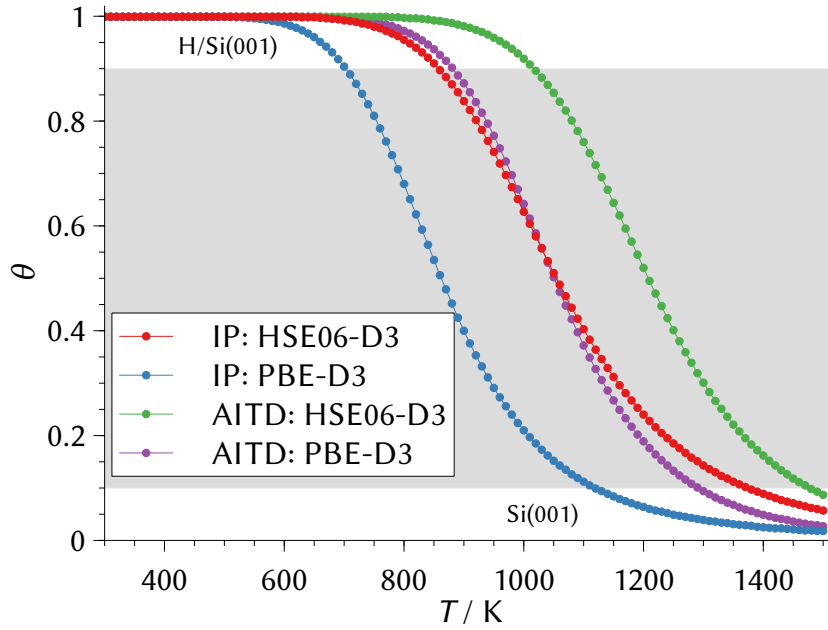


Abbildung 4.10.: Bedeckungsgrad in Abhängigkeit der Temperatur nach dem AITD- und IP-Ansatz basierend auf elektronischen Energien durch PBE-D3 und HSE06-D3 gemäß (4.3).

#### 4.6. Erweiterung des AITD-Ansatzes durch das Einstein-Modell

Da der reine AITD-Ansatz sämtliche thermodynamischen Beiträge der Oberfläche vernachlässigt, kann er verbessert werden, indem diese durch geeignete Näherungen erfasst werden. Dabei sollte es möglich sein, nur die Bereiche der Phononen-DOS zu berücksichtigen, die starken Änderungen unterliegen. Dies sind insbesondere die Si–H-Schwingungen bei 95 und 335  $\text{cm}^{-1}$ . Hierbei handelt es sich um optische Phononenzweige, die durch das Einstein-Modell näherungsweise beschrieben werden können.<sup>[100]</sup> Jeder eingehende Phononenzweig wird dann durch

$$G(\omega, T) = -RT \log \left( \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \right) \quad (4.4)$$

beschrieben. Für jedes adsorbierte H-Atom kommen ein Phononenzweig bei 335  $\text{cm}^{-1}$  und zwei bei 95  $\text{cm}^{-1}$  hinzu. Damit ist der Beitrag der hydrierten Oberfläche zur freien Energie

$$G_{\theta=1}(T) = 8[G(335 \text{ cm}^{-1}, T) + 2G(95 \text{ cm}^{-1}, T)]. \quad (4.5)$$

Die resultierende temperaturabhängige Gibbs-Energie ist im Vergleich zum unmodifizierten AITD-Ansatz und zum IP-Ansatz in Abbildung 4.11 gezeigt. Die Temperatur, bei der  $\Delta G = 0$  erreicht wird, ist nicht verschoben im Vergleich zum reinen AITD-Ansatz, allerdings verläuft die Kurve deutlich flacher. Damit führt dieser Ansatz zu keiner Verbesserung des AITD-Ansatzes. Das Einstein-Modell

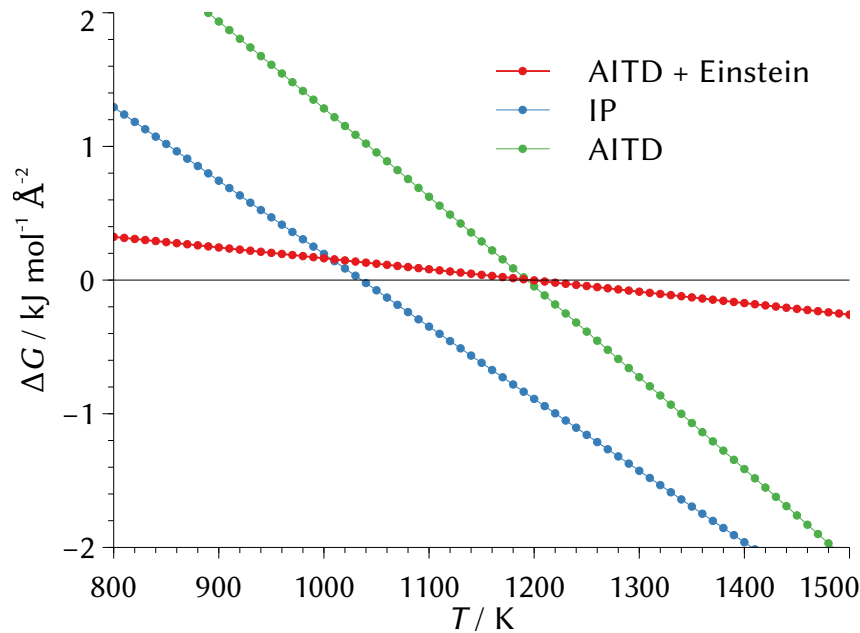


Abbildung 4.11.: Freie Energie für vollständige Desorption nach dem AITD-Ansatz mit und ohne Einstein-Korrektur und nach dem IP-Ansatz basierend auf HSE06-D3-Energien.

an sich scheint also nicht ausreichend, um die Veränderung der thermodynamischen Eigenschaften der Si-Oberfläche zu beschreiben. Auch die Veränderungen der Phononen-DOS durch die Verkippung der Dimere sollte für eine vollständige Beschreibung nicht vernachlässigt werden, da diese zu einer Stabilisierung der freien Oberfläche führen, wie aus den Phononenrechnungen ersichtlich ist.

## 4.7. Druckabhängigkeit des Bedeckungsgrades

Schließlich soll noch die Druckabhängigkeit der freien Desorptionsenthalpien und damit des Bedeckungsgrades untersucht werden. Der Verlauf des temperaturabhängigen Bedeckungsgrades nach HSE06-D3-Energien und dem IP-Ansatz ist für verschiedene Drücke zwischen dem typischen MOVPE-Druck von 50 mbar und dem atmosphärischen Druck von 1013 mbar in Abbildung 4.12 dargestellt. Entsprechend Le Châteliers Prinzip des kleinsten Zwanges ist bei gleicher Temperatur und höherem Druck ein höherer Bedeckungsgrad zu erwarten als bei niedrigerem Druck. Bemerkenswert ist, dass der Beginn der Desorption kaum vom Druck beeinflusst wird, während der Verlauf der  $\theta(T)$ -Kurve mit höherem Druck zunehmend flacher wird. Dieser Effekt ist insbesondere bei niedrigeren Drücken ausgeprägt.

Für die im MOVPE-Reaktor herrschenden Bedingungen kann aus dem Verlauf des Bedeckungsgrades gefolgert werden, dass kleine Schwankungen im  $\text{H}_2$ -Partialdruck keinen nennenswerten Einfluss auf die Beschaffenheit der Oberfläche haben. Um diese über den Druck des Trägergases zu beeinflussen, wären größere Änderungen notwendig.

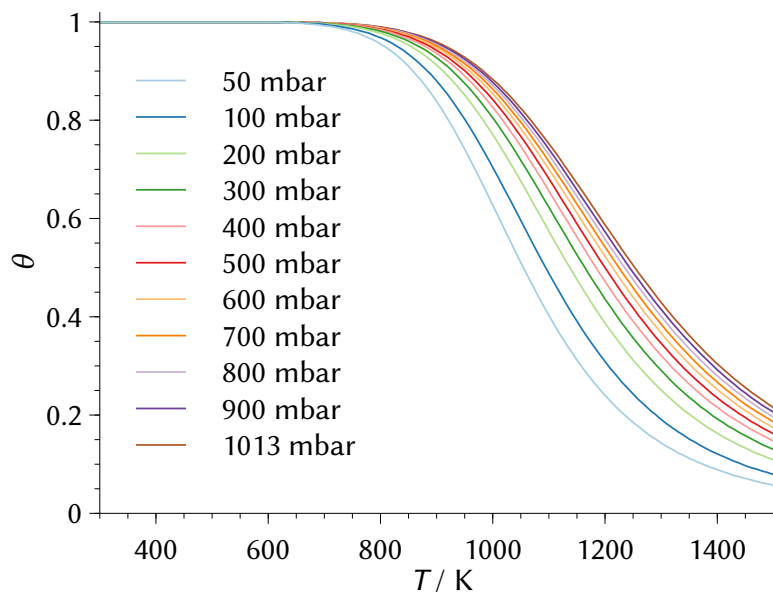


Abbildung 4.12.: Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Drücke. Elektronische Energien nach HSE06-D3 mit IP-Korrekturen.

## 4.8. Zusammenfassung

Aus den verschiedenen Ansätzen, die hier verfolgt wurden, zeigt die Kombination von HSE06-D3-Energien mit dem auf PBE-D3-Kräften basierenden Phononen-Interpolationsansatz die insgesamt beste Übereinstimmung mit experimentellen Befunden bei vertretbarem Aufwand und Berücksichtigung wesentlicher Beiträge zur Thermodynamik (Oberflächenschwingungen). Voraussetzungen für eine konsistente Beschreibung von Adsorptionsprozessen unter MOVPE-Bedingungen im Einklang mit experimentellen Befunden sind damit gegeben. Der IP-Ansatz ermöglicht erhebliche Einsparungen von Rechenzeit, sollte für neue Systeme vor einer Verwendung aber überprüft werden – insbesondere bei miteinander wechselwirkenden Adsorbaten.

Einige in diesem Ansatz vernachlässigten Effekte sollen an dieser Stelle noch beschrieben werden. Die wohl einfachste mögliche Verbesserung ist zu erzielen, indem auch die Kräfte zur Bestimmung der Phononen-DOS mit einem Funktional jenseits der GGA berechnet werden. Der erhöhte Aufwand ist zwar nicht zu vernachlässigen, aber durchaus vertretbar. Um die Übereinstimmung der Modelloberfläche mit der im MOVPE-Reaktor herrschenden Realität zu verbessern, wäre der Einfluss von Oberflächendefekten, insbesondere Stufen zu untersuchen. Die wohl größte Näherung in dem hier geschilderten Ansatz ist die Annahme harmonischer Schwingungen. Die Berücksichtigung von Anharmonizitäten könnte aufgrund des flacheren Potentials bei höheren Schwingungsanregungen die Restbedeckung bei hohen Temperaturen reduzieren. Schlussendlich ließe sich die Quantennatur der H-Kerne durch – aufwändige – Pfadintegral-MD-Simulationen oder ähnliche Techniken erfassen. Beide zuletzt genannten Effekte sind dazu geeignet, die Desorption gerade bei höheren Temperaturen zu verstärken und die Übereinstimmung der HSE06-IP-Resultate mit den RAS-Messungen zu erhöhen.





## 5. Stabilität von Ga(NAsP) auf Si- und Ga(AsP)-Substrat

Die Materialeigenschaften der aktiven Materialien in den angestrebten Quantenfilmlasern sind von größter Bedeutung und müssen für die gezielte Entwicklung von funktionstüchtigen Laserquellen verstanden werden. Im Hinblick auf die Anwendungstauglichkeit dieser Systeme in Geräten ist die Langzeitstabilität ein nicht zu vernachlässigender Faktor. Die bisher geläufige Annahme lautet, dass Verbindungen der Zusammensetzung Ga(NAsP) metastabil sind.<sup>[101]</sup> STEM-Untersuchungen in der AG Volz ergaben jedoch Hinweise darauf, dass diese Verbindung stabil sind, wenn sie epitaktisch aufgewachsen wurden. Um dem nachzugehen, wurden die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen durchgeführt, die zur Unterstützung von STEM-Messungen gemeinsam publiziert wurden.<sup>[54]</sup>

### 5.1. Methodik

Alle Rechnungen wurden mit VASP 5.3.5<sup>[91–94]</sup> und PBE<sup>[95,96]</sup>-D3<sup>[84,85]</sup>/PAW<sup>[82,83]</sup> durchgeführt, wobei die ebene Wellen-Basis bei 500 eV abgeschnitten wurde. Es wurden  $(2 \times 4 \times 5)$ -Superzellen der Zusammensetzung  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{0.85-x}\text{P}_{0.15})$  mit  $x = 0, 0.05, 0.1, \dots, 0.25$  konstruiert. Die Zellen wurden sowohl in ihrer eigenen Gitterkonstanten berechnet, als auch mit der Gitterkonstanten der Substrate Si und  $\text{Ga}(\text{As}_{0.85}\text{P}_{0.15})$  für die Basisvektoren  $a$  und  $b$ -Ebene und der entsprechenden relaxierten Länge für den  $c$ -Vektor (theoretische Epitaxie), letzteres wurde durch eine Variation der  $z$ -Komponenten der Basisvektoren und Anpassung eines Polynoms zweiten Grades durchgeführt. Das zur Abtastung der Brillouin-Zone benutzte  $\Gamma$ -zentrierte Monkhorst-Pack-Gitter hatte  $(6, 6, 6)$ -Unterteilungen für primitive Zellen und  $(2, 4, 5)$ -Unterteilungen für die Superzellen.<sup>[62]</sup> Elektronische Energien wurden auf  $1 \times 10^{-5}$  eV, Kräfte auf  $1 \times 10^{-2}$  eV  $\text{\AA}^{-1}$  konvergiert. Entsprechende Rechnungen wurden für die binären Komponenten durchgeführt. Die erhaltene Gitterkonstante für Si beträgt 5.421 Å, die weiteren Werte sind in Tabelle 5.1 im folgenden Abschnitt zusammengestellt. Um die mutmaßliche Stabilität zu beurteilen und ihre Ursache zu identifizieren, wurden zwei Energiebeiträge definiert. Die Entspannungsenergie (*strain relaxation energy*, SRE) ist die Energiedifferenz zwischen einer Verbindung  $i$  mit der Gitterkonstanten des Substrats in der  $a, b$ -Ebene und einer relaxierten  $c$ -Achse (epitaktisch) und mit der optimierten Gitterkonstanten:

$$\text{SRE} = E_i^{\text{epitak.}} - E_i^{\text{opt.}} \quad (5.1)$$

Die SRE sollte mit größerer Abweichung von der Gitterkonstanten des Substrats – und damit größerer Verspannung – steigen.

Die Phasentrennungsenergie (*phase separation energy*, PSE) ist die Energiedifferenz zwischen dem epitaktischen Verbindungshalbleiter und seinen binären Komponenten, ebenfalls mit der

Tabelle 5.1.: Gitterkonstanten der untersuchten freien Zellen  $a$  und der epitaktischen Zellen in Wachstumsrichtung  $c$  bezogen auf die Elementarzelle des Zinkblende-Typs in Å.

Verbindung		$a(\text{opt.})$	$c(\text{Si})$	$c(\text{Ga(AsP)})$
GaAs		5.690	5.955	5.733
GaP		5.474	5.530	5.304
GaN		4.558	3.558	3.406
$\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{0.85-x}\text{P}_{0.15})$	$x = 0.00$	5.658	5.463	5.658
	$x = 0.05$	5.606	5.453	5.648
	$x = 0.10$	5.547	5.442	5.637
	$x = 0.15$	5.488	5.431	5.625
	$x = 0.20$	5.430	5.421	5.615
	$x = 0.25$	5.373	5.411	—

$a, b$ -Gitterkonstanten des Substrats:

$$\text{PSE} = E_{\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_y\text{P}_z)}^{\text{epitak.}} - N \left( x E_{\text{GaN}}^{\text{epitak.}} + y E_{\text{GaAs}}^{\text{epitak.}} + z E_{\text{GaP}}^{\text{epitak.}} \right). \quad (5.2)$$

## 5.2. Ergebnisse und Diskussion

Ein Überblick über die berechneten Gitterkonstanten ist in Tabelle 5.1 gegeben. Die Gitterkonstante des freien  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{0.85-x}\text{P}_{0.15})$  nimmt in Einklang mit der Vegardschen Regel linear mit steigendem N-Gehalt ab. Tensile und kompressive Verspannung führen bei epitaktischen Verbindungen zu den zu erwartenden Stauchungen beziehungsweise Streckungen in  $c$ -Richtung.

Der Verlauf der aus den Verspannungen resultierenden SRE für die behandelten Zusammensetzungen ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die SRE für die Summe der Komponenten in der Verbindung entsprechender Menge mit höherem N-Anteil linear an. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Gitterkonstante von GaN deutlich kleiner als die beider Substrate ist. Der Mischhalbleiter verhält sich anders und auf beiden Substraten unterschiedlich. Da die intrinsische Gitterkonstante der Ausgangsverbindung  $\text{Ga}(\text{As}_{0.85}\text{P}_{0.15})$  größer ist als die von Si, nimmt die SRE auf diesem Substrat mit steigendem N-Anteil zunächst ab. Das Minimum wird für etwa 20 % N-Anteil erreicht, danach nimmt die SRE wieder zu. Im Vergleich zu den getrennten Komponenten wird hierdurch eine energetische Stabilisierung erzielt. Im Fall des Substrats  $\text{Ga}(\text{As}_{0.85}\text{P}_{0.15})$  sind Substrat und Mischhalbleiter ohne Beimischung von GaN identisch, so dass die SRE bei Null beginnt und mit steigenden N-Gehalt zunimmt. Der Anstieg der SRE ist jedoch geringer als für die Komponenten alleine, so dass auch hier eine Stabilisierung zu erwarten ist.

Die in Abbildung 5.2 dargestellte PSE für epitaktisches Wachstum auf beiden Substraten und die freie Verbindung zeigt, dass die Stabilisierung durch die SRE tatsächlich ausreicht, um den epitaktischen Mischhalbleiter gegenüber einer Phasentrennung energetisch zu stabilisieren. Die PSE für den epitaktischen Mischhalbleiter verläuft auf beiden Substraten ähnlich. In beiden Fällen ist die PSE der Ausgangsverbindung negativ, das System mithin stabil. Die Stabilität nimmt mit dem Einbau von GaN zunächst zu, ab einem Anteil von etwa 15 % steigt die PSE jedoch stark an. Zwischen 20 und 25 % wird der epitaktische Mischhalbleiter energetisch instabil bezüglich der Phasentrennung.

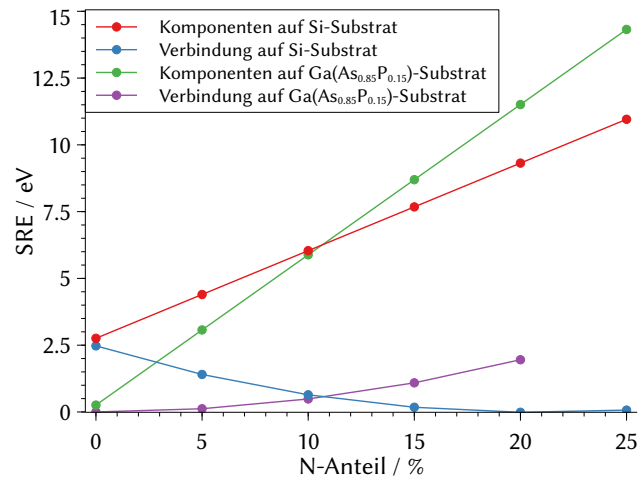


Abbildung 5.1.: Entspannungsenergie SRE von  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{0.85-x}\text{P}_{0.15})$  und der binären Komponenten auf den Substraten Si und  $\text{Ga}(\text{As}_{0.85}\text{P}_{0.15})$ . Für die Komponenten wurden stöchiometrische Faktoren der Zusammensetzung der Verbindung entsprechend berücksichtigt.

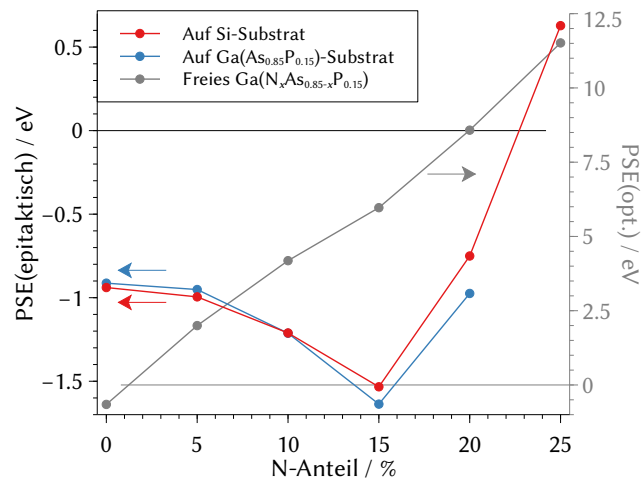


Abbildung 5.2.: Phasentrennungsenergie PSE von  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{0.85-x}\text{P}_{0.15})$  auf den Substraten Si und  $\text{Ga}(\text{As}_{0.85}\text{P}_{0.15})$  und als freier Festkörper.

Die PSE des freien Mischhalbleiters hingegen ist nur für die Ausgangsverbindung negativ und ansonsten durchweg positiv, wobei sie mit steigendem N-Anteil etwa linear zunimmt. Daraus lässt sich aus energetischer Sicht schlussfolgern, dass der Halbleiter Ga(AsP) zumindest in der gegebenen Zusammensetzung stabil ist, während die Beimischung von GaN rasch zu einer Phasentrennung führen würde. Die kleine Gitterkonstante von GaN im Vergleich zu GaAs und GaP liefert hier eine plausible Erklärung. In einem epitaktisch gewachsenen System hingegen reduziert die Beimischung von GaN die Verspannung des Materials, was zu einer Stabilisierung führt. Im richtigen Mischungsverhältnis ist die epitaktische Verbindung somit als energetisch stabil und nicht als metastabil anzusehen.

Die Stabilisierung ist allerdings nur sehr gering – die Energieskala in Abbildungen 5.1 und 5.2 bezieht sich auf die Superzelle – und könnte leicht durch hier nicht untersuchte thermodynamische Beiträge überwunden oder verstärkt werden. Insbesondere konfigurationsentropische Beiträge spielen für ungeordnete Systeme eine Rolle. Auch ermöglichen diese Daten keine Rückschlüsse auf den Wachstumsmechanismus, der zu der Bildung der entsprechenden Phase führt. Dennoch stützen die hier beschriebenen Berechnungen die experimentellen Beobachtungen und geben weitere starke Hinweise auf eine überraschende Stabilität des ternären Halbleiters Ga(NAsP) über einen breiten Bereich an N-Konzentrationen.

## 6. Elektronische Strukturen gemischter Halbleiter zur Berechnung optischer Eigenschaften

Als Grundlage zur Berechnung optischer Eigenschaften in einem *ab initio*-Ansatz müssen quantitativ akkurate Bandstrukturen für die jeweiligen 13/15-Halbleiter berechnet und aus diesen  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter bestimmt werden. Dazu wird zunächst anhand der binären Komponenten ein geeignetes Funktional ausgewählt, das experimentell bestimmte Bandlücken hinreichend genau reproduzieren kann. Anschließend wird ein Verfahren zur Bestimmung von  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parametern aus DFT-Bandstrukturen entwickelt. Für eine erste Anwendung bietet sich das Ga(PAs)-Materialsystem an, da dieses einer Untersuchung leicht zugänglich ist. Im Anschluss werden die anspruchsvolleren verdünnten Nitride untersucht, um zunächst akkurate Bandlücken zu reproduzieren – die Lösung des in der Literatur bekannten Problems der Unterschätzung der Bandlücken verdünnter Nitride ist eine wesentliche Voraussetzung für die Behandlung des Materialsystems Ga(NAsP). Schließlich wird Ga(AsBi) im Hinblick auf die Bildung von Bi-Clustern untersucht.

### 6.1. Methodik

Die Rechnungen in diesem Kapitel wurden mit VASP 5.3.5 durchgeführt.<sup>[91–94]</sup> Dabei wurde ein ebene-Wellen-Basissatz in Verbindung mit der PAW-Methode verwendet.<sup>[82,83]</sup> Der Basissatz wurde zu einer kinetischen Energie von 450 eV für Optimierungen und kleinere Superezellen und 350 eV bei größeren ( $6 \times 6 \times 6$ ) Superezellen entwickelt. Der reziproke Raum wurde mit einem  $\Gamma$ -zentrierten Monkhorst-Pack-Gitter mit sechs Unterteilungen pro Raumrichtung für primitive Zellen und einem entsprechend reduzierten Gitter für Superezellen abgetastet.<sup>[62]</sup> Strukturoptimierungen wurden mit dem PBE-Funktional<sup>[95,96]</sup> und D3-Korrektur<sup>[84,85]</sup> durchgeführt, während für Berechnungen der elektronischen Struktur im Wesentlichen das TB09-Funktional<sup>[74]</sup> verwendet wurde. Elektronische Energien wurden auf  $1 \times 10^{-6}$  eV und Kräfte auf  $1 \times 10^{-2}$  eV  $\text{\AA}^{-1}$  konvergiert. Für Bandlückenberechnungen an großen Superezellen wurde das SCF-Konvergenzkriterium auf  $1 \times 10^{-4}$  eV herabgesetzt.<sup>1</sup> Die Gitterkonstanten für gemischte Verbindungen wurden mittels Vegards Regel bestimmt. Mit den verwendeten Konvergenzkriterien blieben diese Gitterkonstanten bei einer Optimierungsrechnung konstant. Bei allen Elektronenstrukturrechnungen wurde die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt. Effektive Bandstrukturen wurden durch Vor- und Nachbereitung mit BandUP erzeugt.<sup>[64,65]</sup> Für die Aufstellung der Superelement- $\mathbf{k}$ -Punkte wurde eine idealisierte Superelement (ohne Substitution und Gitterrelaxation) verwendet, um die Anzahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte auf einem handhabbaren Maß zu halten.

<sup>1</sup>Dies ist der teils sehr langsamen und begrenzten Konvergenz der mit dem TB09-Funktional berechneten SCF-Energien geschuldet.

Tabelle 6.1.: Bandlücken am  $\Gamma$ -Punkt der binären Halbleiter GaAs, GaP und GaN (Zinkblende-Typ) in eV. Mit Ausnahme der  $G_0W_0$ -Rechnung wurden alle Rechnungen mit Spin-Bahn-Kopplung durchgeführt.

	GaAs	GaP	GaN
LDA	0.14	1.56	1.64
PBE	0.32	1.74	1.58
PBE0	1.71	3.31	3.48
HSE06	1.11	2.66	2.78
RSHXLDA	3.71	5.58	6.05
RSHXPBE	3.93	5.82	6.17
HF	6.99	8.90	10.24
LDA-1/2	1.17	2.58	3.16
TB09	1.44	2.95	3.03
$G_0W_0$ (PBE)	1.41	2.86	3.09
Exp. <sup>[7]</sup>	1.52	2.86	3.28

Spezielle quasizufällige Strukturen (SQS)<sup>[72]</sup> wurden mit dem ALLOY THEORETIC AUTOMATED TOOLKIT (ATAT)<sup>[73]</sup> erzeugt. Dazu wurden Paarkorrelationen bis zur dritten Sphäre des Gruppe-15-Untergitters berücksichtigt, Korrelationen zwischen drei Atomen bis zur zweiten und zwischen vier Atomen nur in der ersten Sphäre.

Für COHP-Untersuchungen wurde LOBSTER 2.0.0<sup>[89,90,102]</sup> mit dem Koga-Basissatz<sup>[103,104]</sup> verwendet.

## 6.2. Binäre 13/15-Halbleiter – Wahl des Funktionals

Um ein geeignetes Funktional zu finden, das eine akkurate Beschreibung der elektronischen Struktur hinreichend großer Systeme erlaubt, wurde eine Reihe verschiedener Funktionale getestet. Dabei wurden die Bandlücken am  $\Gamma$ -Punkt der binären Halbleiter GaAs, GaP und GaN im Zinkblende-Typ berechnet. Da nicht alle getesteten Methoden es ermöglichen, Totalenergien und Kräfte zu berechnen, wurden alle Bandlücken mit der Gitterkonstanten nach PBE-D3 berechnet. Zum Vergleich werden einerseits experimentell bestimmte Bandlücken herangezogen, andererseits wurden Vergleichsrechnungen mit dem  $G_0W_0$ -Ansatz (basierend auf PBE) durchgeführt. Bei diesem wurde die Spin-Bahn-Kopplung nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Sowohl die LDA (in der Ceperly-Alder-Parametrisierung) als auch das GGA-Funktional PBE unterschätzen die Bandlücken stark. Dieses Defizit dieser Funktionalklassen ist bekannt, daher ist auch von der Vielzahl anderer GGA-Funktionale keine Verbesserung zu erwarten. Die Hybridfunktionale lassen einen größeren Spielraum für Verbesserungen zu. Das globale Hybridfunktional PBE0<sup>[77]</sup> überschätzt die Bandlücken in einem moderaten Rahmen ( $< 15\%$ ), während die Variante mit kurzreichweitigem HF-Austausch HSE06<sup>[78,79]</sup> diese unterschätzt, mit maximal 28 % weniger stark als LDA und PBE. Damit wäre es möglich, durch Variation des Abstandsparameters (gegebenenfalls auch des HF-Austauschanteils) ein Hybrid zu konstruieren, das die Bandlücken möglichst genau

wiedergibt.<sup>2</sup> Dies würde allerdings nicht die hohen Kosten eines Hybridfunktionals vermeiden und wäre aus methodischer Sicht nur bedingt wünschenswert. Hybridfunktionale mit langreichweitigem HF-Austausch in Gestalt des RSHXLDA- und RSHXPBE-Ansatzes<sup>[80,81]</sup> überschätzen die Bandlücken drastisch. Zum Vergleich mit den Hybridfunctionalen wurden testweise HF-Rechnungen durchgeführt, die nochmals höhere Bandlücken ergeben. Diese Ergebnisse zeigen, dass langreichweitiger HF-Austausch die berechneten Bandlücken zu groß werden lässt, während kurzreichweitiger HF-Austausch diese deutlich verbessert.

Zwei weitere Ansätze haben in den letzten Jahren von sich reden gemacht. Die LDA- $\frac{1}{2}$ -Methode,<sup>[106,107]</sup> bei der durch Entfernen eines halben Elektrons aus dem Potential die Quasiteilchenenergie angenähert wird, schneidet vergleichbar zum HSE06-Funktional ab und stimmt für GaN hier am besten mit der experimentellen Bandlücke überein. Das TB09-Funktional wurde speziell für die Berechnung elektronischer Eigenschaften konstruiert und kombiniert LDA-Korrelation mit dem modifizierten Becke-Johnson-Austausch, welcher der metaGGA-Klasse zuzuordnen ist.<sup>[74]</sup> Dementsprechend stimmen die TB09-Bandlücken gut mit den  $G_0W_0$ -Resultaten überein. Beide sind eine sehr gute Näherung an die experimentell bestimmten Bandlücken mit Abweichungen von weniger als 8 %. Daher, und weil der Rechenaufwand vergleichsweise gering ist, wurde das TB09-Funktional für das weitere Vorgehen ausgewählt.

Neben den Bandlücken am  $\Gamma$ -Punkt sollen auch die Bandstrukturen nach den verschiedenen Funktionalen kurz verglichen werden. Dabei werden anstelle der vollständigen Bandstrukturen nur die für die Berechnung optischer Eigenschaften im Rahmen dieser Arbeit relevanten acht Bänder diskutiert. In Abbildung 6.1 sind die volle Bandstruktur und die für die weitere Untersuchung relevanten, vom Acht-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Operator ausgegebenen Bänder nach TB09 nebeneinander dargestellt. Auf Seiten der Valenzbänder ist eine signifikante Lücke zwischen dem so-Band (rot) und dem nächsttieferen Band, während das Leitungsband einen Teil der Bandstruktur mit dem nächsthöheren Band koinziiert. In der optisch bedeutsamen unmittelbaren Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes von etwa  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  ist das Leitungsband jedoch isoliert, so dass alle wesentlichen Eigenschaften der Bandstruktur erhalten bleiben, wenn nur die acht optisch relevanten Bänder dargestellt werden.

Es sollen nun die Hybridfunktionale HSE06, PBE0 und RSHXPBE miteinander und mit HF verglichen werden (siehe Abbildung 6.2). Der qualitative Verlauf ist für alle dargestellten Funktionale gleich, mit der Ausnahme von Artefakten in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes eines der hh-Bänder für die RSHXDFT-Rechnung (diese treten mit LDA und PBE als DFT-Anteil auf), deren Ursprung unklar ist. Quantitativ unterscheiden sich die Bandstrukturen nach den verschiedenen Funktionalen auch abgesehen von der Bandlücke dahingehend, dass sich die Krümmung und Breite der Bänder ändern. Es gibt keinen direkten Zusammenhang zwischen Bandlücke und Dispersion (im Sinn der Bandbreite), aber eine leichte Tendenz. Die Breite beispielsweise des Leitungsbandes und des so-Bandes ist vergleichbar für HSE06 und PBE0, für RSHXPBE sind beide breiter, für HF ist das Leitungsband schmaler und das so-Band breiter als für die Hybridfunktionale. Da die Breite über jeweils die gleiche Entfernung im  $\mathbf{k}$ -Raum erreicht wird, wirkt sich dies unmittelbar auf die Krümmung aus. Daher sind für die unterschiedlichen Funktionale auch unterschiedliche Krümmungen und  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter zu erwarten. Dieser Punkt wird nach der Beschreibung der Extraktionsprozedur in Abschnitt 6.3.3 für PBE0 und HSE06 wieder aufgegriffen. Im Vergleich zu den Hybridfunctionalen ergibt TB09 das breiteste Leitungs- und das schmalste so-Band – während der Trend nicht streng ist, ist doch tendenziell mit steigender Bandlücke das gegen die nächsthöheren Bänder „gedrückte“ Leitungsband

<sup>2</sup>Dieser Ansatz wird als opt-HSE bezeichnet.<sup>[105]</sup>

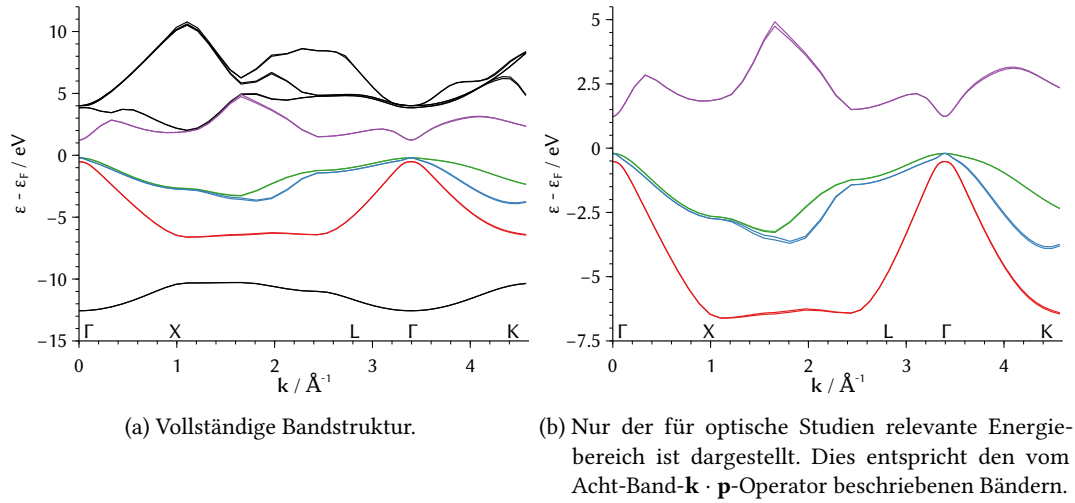


Abbildung 6.1.: Bandstruktur von GaAs mit TB09. Die Farbkodierung der Bänder lautet: rot – so, blau – lh, grün – hh, violett – el.

schmäler und das so-Band breiter (ähnliches gilt für die anderen Valenzbänder), mit entsprechenden Auswirkungen auf die Krümmungen.

### 6.3. Verfahren zur Bestimmung von $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parametern aus Bandstrukturrechnungen

In diesem Abschnitt wird das zur Bestimmung von  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parametern aus DFT-Bandstrukturen entwickelte Verfahren vorgestellt. Um ein Gefühl für die Empfindlichkeit einzelner Parameter zu bekommen, werden diese zunächst variiert und ihr Einfluss auf die  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur untersucht. Im Anschluss wird das Verfahren beschrieben und schließlich zum Test auf das in der Literatur wohl untersuchte GaAs angewendet. Damit kann auch die Qualität verschiedener Funktionale abseits der Bandlücke untersucht werden.

#### 6.3.1. Einfluss der Parametervariation auf $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur

Um den Einfluss einzelner Parameter auf die Bandstruktur zu testen, wurden die in der Literatur dokumentierten Löwdin-renormierten Parameter von GaAs<sup>[7]</sup> verwendet und einzeln um jeweils  $\pm 10$  und  $\pm 20\%$  variiert. Für jeden Parameter wird der Einfluss der Variation auf die hochsymmetrischen Pfade verglichen. Die resultierenden Bandstrukturen sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Der Parameter  $\gamma'_1$  geht in die Diagonalelemente der Valenzbänder ein und sollte entsprechend eine unmittelbare Auswirkung auf diese haben. Dies trifft insbesondere auf das hh-Band zu, welches mit größerem  $\gamma'_1$  stärker gekrümmt wird. In der Folge ändert sich die Krümmung des Leitungsbandes entsprechend.

Der Effekt des Parameters  $\gamma'_2$ , der in die Diagonalelemente der lh- und hh-Bänder sowie einige Kopplungselemente für die Valenzbänder eingeht, hängt von der Richtung und dem Band ab. In



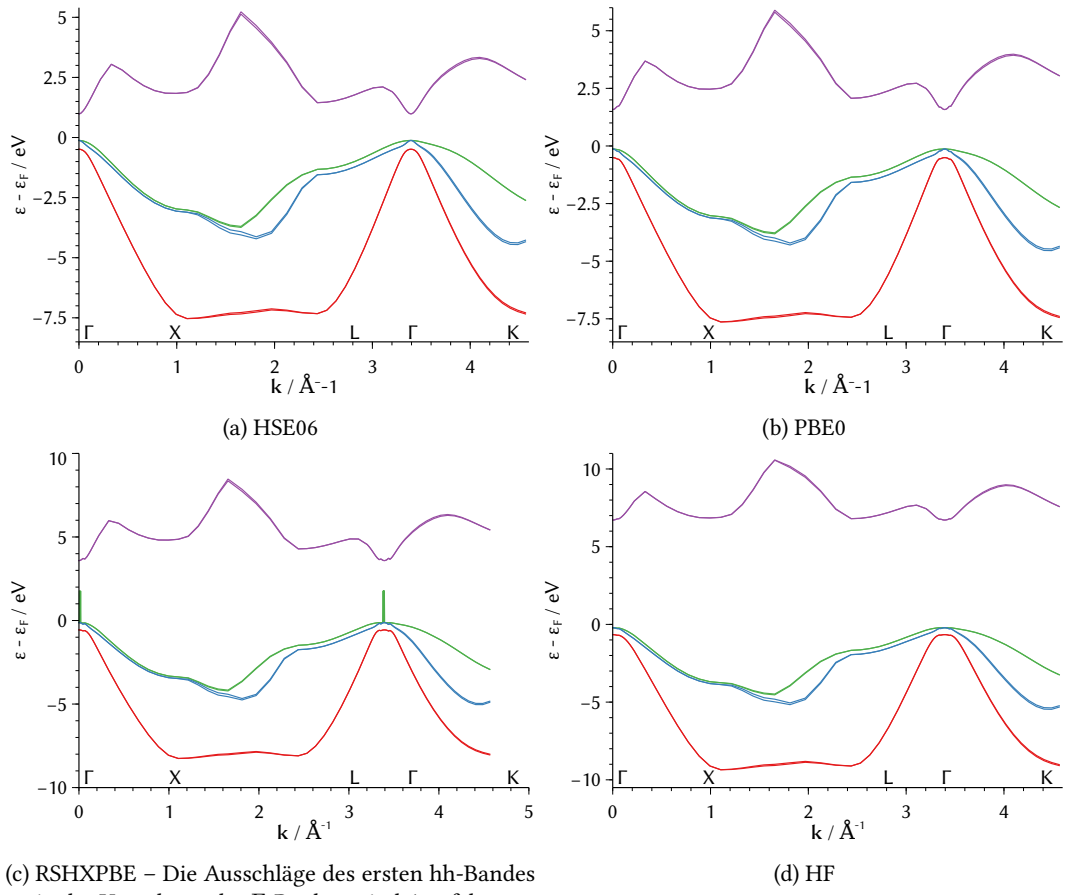


Abbildung 6.2.: Bandstruktur von GaAs mit Hybridfunktionalen und HF.

[111]-Richtung hat er keinen sichtbaren Effekt. Die so-Bänder werden in den anderen Richtungen mit stärker negativem  $\gamma'_2$  leicht angehoben, die lh-Bänder abgesenkt. Die hh-Bänder werden in [100]-Richtung angehoben, in [110]-Richtung abgesenkt, während die Leitungsbänder in beiden Richtungen stärker gekrümmt werden.

Variationen des in Valenzbandkopplungselemente eingehenden Parameters  $\gamma'_3$  haben nur geringe Auswirkungen auf die Bandstruktur. Da dieser Parameter im Vergleich zu den anderen sehr klein ist, sind auch die Variationen in absoluten Zahlen klein – dieser Umstand mag dabei eine Rolle spielen. Lediglich die hh- und Leitungsbänder in [110]-Richtung zeigen eine signifikante und gegenläufige Veränderung. Da große relative Veränderungen dieses Parameters keinen großen Einfluss auf die Bandstruktur haben, könnte dieser bei Anpassungsversuchen instabil werden.

Der Parameter  $\gamma'_c$  tritt in den Diagonalelementen der Leitungsbänder auf. Wird er größer (negativer), erhöht sich die Krümmung dieser Bänder. Bemerkenswert ist, dass der mittelbare Einfluss auf die so-Bänder größer ist als auf die anderen Valenzbänder – für die [100]-Richtung sogar größer als auf die Leitungsbänder.

Es bleibt der Parameter  $E_P$ , der explizit in den Matricelementen auftritt, die die Valenz- und Leitungsbänder miteinander koppeln. Implizit geht er durch die Löwdin-Renormierung in alle Luttinger-Parameter ein, was in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt wird. In diesem Rahmen hat  $E_P$  keine sichtbare Auswirkung auf die hh- und lh-Bänder, erhöht mit steigendem Wert aber deutlich die Krümmung der so- und Leitungsbänder. Für den niedrigsten Wert kann gar der Beginn eines „Abknickens“ des Leitungsbandes beobachtet werden.

Diese Analyse ist relevant für die spätere Beurteilung ermittelter Parameter. Parameter, die nur einen kleinen Einfluss auf die Bandstruktur haben, wie  $\gamma'_3$  können starken Schwankungen unterliegen, ohne dass dies zu sichtbaren Auswirkungen führt. Im Gegensatz ist es bei Parametern, die starke Auswirkungen auf die Bandverläufe haben, wichtig, dass sie gut repräsentiert sind. Gerade  $E_P$  ist hier zu nennen, bei dem ein zu kleiner Wert das Leitungsband stark krümmt.

### 6.3.2. Beschreibung des Anpassungsverfahrens

An dieser Stelle soll das entwickelte Anpassungsverfahren zur Bestimmung der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter aus einer DFT-Bandstruktur beschrieben werden. Um die Übereinstimmung beider Bandstrukturen zu quantifizieren, muss zunächst ein entsprechendes Kriterium bestimmt werden. Die Abweichung der Bandstrukturen voneinander kann im einfachsten Fall in einer Zahl ausgedrückt werden, indem das Quadrat der Differenz der Energieeigenwerte für alle Bänder und  $\mathbf{k}$ -Punkte innerhalb einer Sphäre mit Radius  $k_{\text{Schnitt}}$  um den  $\Gamma$ -Punkt zum Kriterium  $\delta$  aufsummiert werden:

$$\delta = \sum_{\mathbf{k}}^{k_{\text{Schnitt}}} \sum_i^{N_{\text{Bänder}}} (\varepsilon_{\text{DFT}} - \varepsilon_{\mathbf{k}\mathbf{p}})^2 \cdot \left( 1 - \frac{\sqrt{\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}}}{k_{\text{Schnitt}}} \right). \quad (6.1)$$

Die Beschränkung der Brillouin-Zone auf diesen Bereich ist nötig, da ein einfaches  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Modell nur in einem kleinen Abstand von  $\Gamma$ -Punkt überhaupt mit der DFT-Bandstruktur koinzidieren kann. Da die Qualität der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur mit steigendem Abstand zum  $\Gamma$ -Punkt abnehmen sollte und dessen nähere Umgebung für die Beschreibung der optischen Eigenschaften wichtiger ist, wird außerdem eine Gewichtung nach dem Abstand vorgenommen.

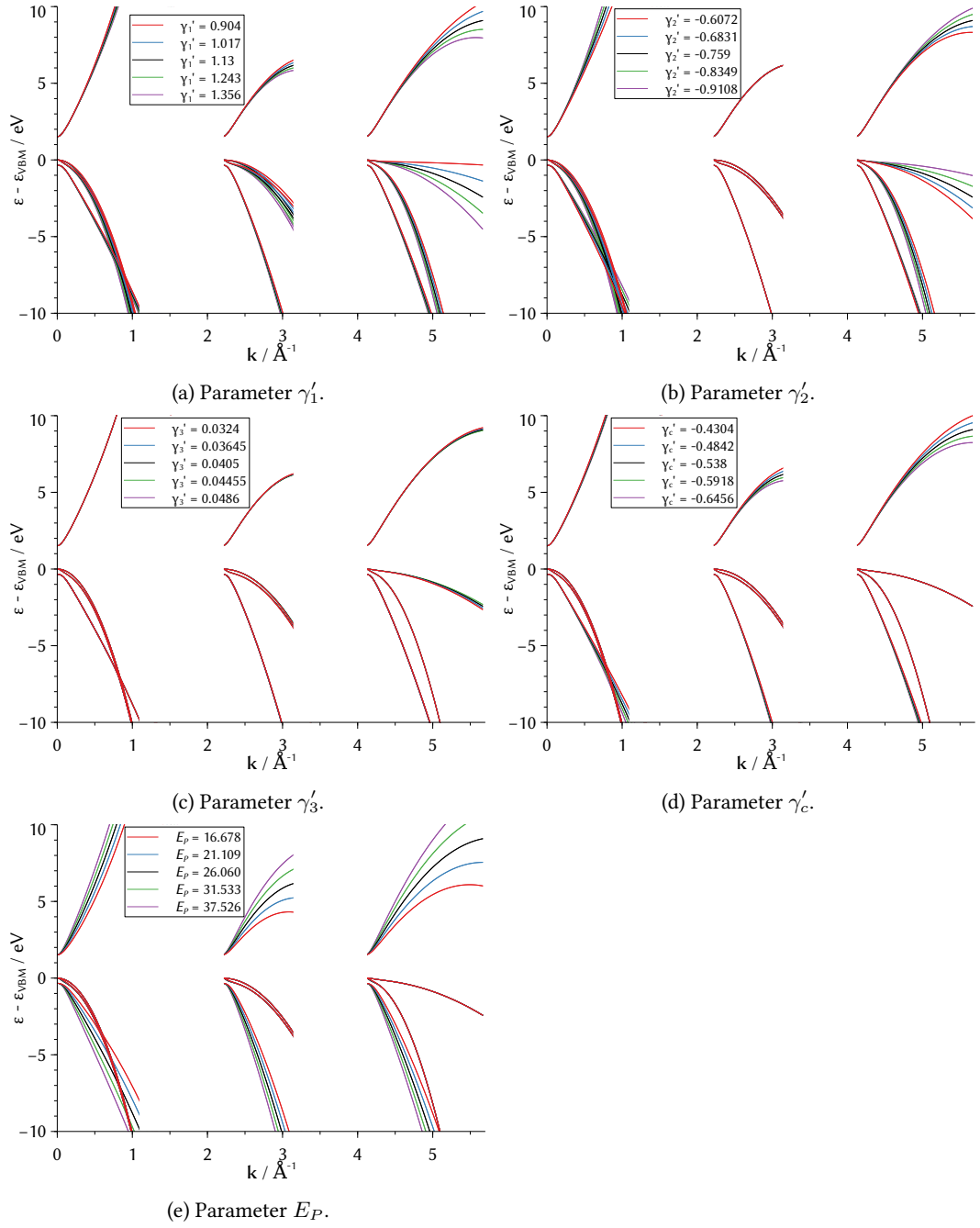


Abbildung 6.3.: Einfluss der Parametervariation auf eine Acht-Band- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur. Die dargestellten Pfade entsprechen von links nach rechts den [100]-, [111]- und [110]-Richtungen.

Als Startwert für die Anpassung bieten sich aus der Literatur bekannte  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter an.<sup>[7]</sup> Der dabei erhaltene Wert für  $\delta$  ist nun zu reduzieren. Dazu müssen die  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter variiert, die  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Eigenwertgleichung gelöst und der neue  $\delta$ -Wert bestimmt werden. Führt der variierte Parameter zu einer Reduzierung von  $\delta$ , so wird der neue Wert angenommen, andererseits wird er abgelehnt. Die Variation kann auf verschiedene Arten und mit Detailunterschieden durchgeführt werden. Für die Variation kann auf zufällige Variationen oder einen gerichteten Ansatz zurückgegriffen werden. Im Detail kann etwa die Güte der Anpassung nach Variation jedes einzelnen Parameters oder aller Parameter auf ein Mal evaluiert werden. Da bei simultaner Evaluierung aller Parameter eine höhere Ablehnungsrate zu erwarten ist (bei einem Parameter ist eine einzelne Variation erfolgreich oder nicht, bei mehreren gibt es viele verschiedene Kombinationen) und durch zufällige Verbesserungen dazu führen können, dass Parameter in ungewöhnliche Richtungen laufen (etwa das Vorzeichen wechseln), wurden hier die Parameter einzeln evaluiert. Dies hat sich auch bei Tests als robuster erwiesen.

Für die Variation der Parameter selbst wurde ein zweistufiges Verfahren implementiert. Zunächst erfolgt eine Variation über einen festen relativen Wert des zu diesem Schritt gegebenen Parameters mit positivem Vorzeichen. Verbessert dieser Testschritt nicht den  $\delta$ -Wert, wird die Variation mit negativem Vorzeichen geprüft. Führt auch dies nicht zu einer Verbesserung, bleibt der nicht variierte Parameter erhalten. Da sich die Parameter  $\gamma'_3$  und  $\gamma'_c$  bei Tests als instabil erwiesen haben, insbesondere wenn beide in der gleichen Stufe variiert werden, werden zunächst nur die übrigen Parameter verändert. Sobald die Differenz des neuen  $\delta$  zum vorherigen nach einer Variation der drei Parameter kleiner ist als ein Tausendstel des ursprünglichen  $\delta$ , werden die neuen Parameter angenommen und die Parameter  $\gamma'_3$  und  $\gamma'_c$  nacheinander auf die gleiche Art variiert. Damit gilt diese Stufe als beendet und die zufälligen Variationen werden initiiert. Diese funktioniert im Grunde so wie die vorherige, mit dem Unterschied, dass die relative Variation der Parameter durch eine Zufallszahl bestimmt wird. Außerdem gibt es hier keine Einschränkung, welche Parameter frei sind. Statt eines festen Konvergenzkriteriums wird diese Stufe über eine eingestellte Anzahl von Schritten durchlaufen (1000 Schritte haben sich als zweckmäßig erwiesen). Die erste Stufe führt bereits zu einer starken Verbesserung der Übereinstimmung zwischen  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ - und DFT-Bandstruktur, die zweite Stufe verbessert diese noch weiter (im folgenden Abschnitt wird dies genauer gezeigt).

Das geschilderte Verfahren setzt eine herkömmliche Bandstruktur mit einer  $\varepsilon(\mathbf{k})$ -Beziehung voraus. Für die effektive Bandstruktur einer Superzelle mit dem spektralen Gewicht  $w(\mathbf{k}, \varepsilon)$  und „verschmierten“ Bändern muss eine Vorbehandlung erfolgen. Dazu wird wiederum auf ein zweistufiges Verfahren zurückgegriffen. Zunächst wird die effektive Bandstruktur in eine gemittelte Bandstruktur überführt, indem Gruppen von  $w(\mathbf{k}, \varepsilon)$  für ein gegebenes  $\mathbf{k}$  gemäß ihrem spektralen Gewicht aufsummiert werden. Dabei wird das aufsummierte spektrale Gewicht in den Schwerpunkt des verschmierten Bandes gelegt. Da es neben den Bändern mit hohem Gewicht auch diverse Zustände mit niedrigem Gewicht gibt, wird im zweiten Schritt die gemittelte Bandstruktur weiter reduziert. Die aufsummierten spektralen Gewichte werden zur nächsten ganzen Zahl gerundet. Dadurch werden die Zustände mit niedrigem Gewicht verworfen. Die übrigen sechs höchsten besetzten und zwei niedrigsten unbesetzten Bänder werden für die reduzierte Bandstruktur übernommen, die in die Anpassungsroutine übergeben werden kann. Das Verfahren ist in Abbildung 6.4 dargestellt und der Code ist im Anhang aufgeführt.

Das gesamte Verfahren wurde als Python-Skript<sup>3</sup> für einen Acht-Band-Operator implementiert, der auf binäre, direkte Halbleiter des Zinkblende-Typs wie GaAs und ternäre Halbleiter mit schwachem

<sup>3</sup>Getestet mit Python 2.7.6 – für Python 3 müssen womöglich Anpassungen vorgenommen werden.

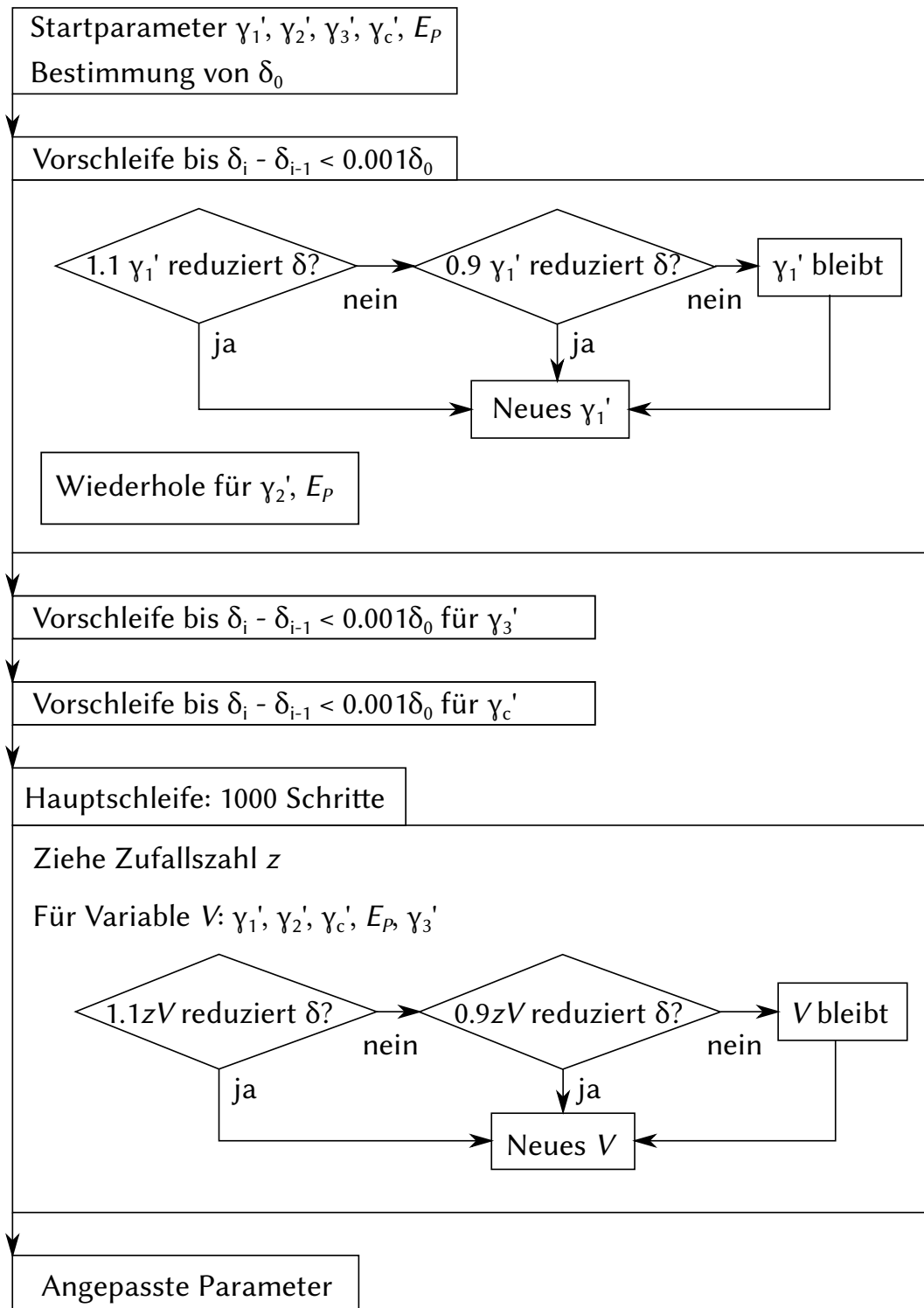


Abbildung 6.4.: Darstellung des Anpassungsverfahrens zur Bestimmung von  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parametern aus DFT-Bandstrukturen.

*bowing* wie Ga(AsP) angewandt werden kann. Eine Erweiterung auf Operatoren mit mehr Bändern, etwa CBAC- oder VBAC-Operatoren, ist möglich.

**Varianten** Eine natürliche Variation der Routine liegt darin, die Löwdin-Renormierung explizit in den  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Operator einzusetzen, so dass statt der renormierten Luttinger-Parameter  $\gamma'_i$  die reinen Parameter  $\gamma_i$  angepasst werden und  $E_P$  eine direkte Auswirkung auf alle Matrixelemente hat, in denen Luttinger-Parameter auftreten.

Ferner kann statt des oben beschriebenen Verfahrens auf bereits vorhandene Optimierungsroutinen zurückgegriffen werden, etwa die Python-Bibliothek `lmfit`. Dazu muss das Maß der Übereinstimmung angepasst werden, da diese Routine nicht mehrere Variablen mit einer einzigen Zahl als Kriterium optimieren kann. Die einfachste Vorgehensweise besteht darin, die Summe über die Bänder aus (6.1) zu entfernen und statt der einfachen Zahl  $\delta$  ein  $N$ -Array mit  $N$  Bändern zu verwenden.

Beide Ansätze wurden einzeln und in Kombination implementiert, um ihre Auswirkungen auf die Ergebnisse zu überprüfen.

### 6.3.3. Bestimmung der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter aus der Bandstruktur von GaAs

Zum Test der soeben beschriebenen Prozedur und als weitere Kontrolle des gewählten Dichtefunktionalen wurden die  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter von GaAs aus den Bandstrukturen verschiedener Funktionale bestimmt. Dafür wird der einfache Acht-Band-Operator verwendet und auf die in Abschnitt 6.2 diskutierten Bandstrukturen angewandt. Die ermittelten  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter für die Funktionale PBE0, HSE06 und TB09 sind in Tabelle 6.2 im Vergleich zu Referenzwerten aufgeführt. Dabei zeigt sich, dass die Hybridfunktionale die Krümmungen der Bänder, wie sie in den  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parametern zum Ausdruck kommen, nicht gut wiedergeben. Alle Parameter weichen deutlich von der Referenz ab, lediglich  $\gamma'_c$  kann noch als passabel bezeichnet werden. Im Gegensatz dazu stimmen die mit der TB09-Bandstruktur abgeleiteten Parameter besser mit der Referenz überein. Insbesondere  $\gamma'_1$  zeigt eine nahezu perfekte Übereinstimmung, während  $\gamma'_2$  stärker abweicht. Bei den anderen Luttinger-Parametern ist die Abweichung größer, aber im Vergleich zu den Hybridfunctionalen besser (lediglich für  $\gamma'_c$  sind die Abweichungen vergleichbar, wenngleich in entgegengesetzte Richtungen). Schließlich wird  $E_P$  noch unterschätzt. Die Auswirkungen eines *scissor*-Operators, durch den die Leitungsbänder um einen konstanten Wert verschoben werden, so dass die Referenz-Bandlücke reproduziert wird, sind gering und führen bei den meisten Parametern zu einer leichten Verbesserung. Die durchgängig kleinen Werte für  $\gamma'_3$  sind auch ein Ausdruck von dessen Instabilität bei der Anpassungsprozedur.

In Abbildung 6.5 ist die angepasste  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur über den zum Anpassen verwendeten Ausschnitt der DFT-Bandstruktur gelegt. Die Übereinstimmung zwischen beiden ist über den dargestellten Bereich gut und nimmt nur für die Leitungsbänder zum Rand des Anpassungsbereich hin ab. Gerade für dieses stimmt die  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur nach der zweiten Anpassungsstufe besser mit der DFT-Vorlage überein, wobei bereits die erste Stufe des Verfahrens eine insgesamt gute Reproduktion der Vorgabe liefert.

Schließlich sollen noch die verschiedenen Varianten der Anpassungsprozedur anhand der TB09-Bandstruktur von GaAs verglichen werden. Ein direkter Vergleich ist nur zwischen Routinen mit dem selben Hamilton-Operator möglich, da für implizite und explizite Renormierung jeweils unterschiedliche Parameter erhalten werden. Zunächst sollen die oben beschriebene und bisher

Tabelle 6.2.:  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter von GaAs nach der Anpassung an die DFT-Bandstruktur mit verschiedenen Funktionalen. Die Bandlücke und Spin-Bahn-Aufspaltung sind ebenfalls angegeben.

	$E_g / \text{eV}$	$\Delta_{\text{SO}} / \text{eV}$	$\gamma'_1$	$\gamma'_2$	$\gamma'_3$	$\gamma'_c$	$E_P / \text{eV}$
PBE0	1.71	0.38	4.238	-0.014	0.003	-0.301	59.546
HSE06	1.11	0.37	4.456	-0.014	0.003	-0.293	50.541
TB09	1.44	0.32	1.119	-0.657	0.017	-0.828	19.876
TB09 <sup>a</sup>	1.52	0.32	1.130	-0.656	0.018	-0.813	20.661
Ref. <sup>[7]</sup>	1.52	0.34	1.13	-0.759	0.0405	-0.538	26.06

<sup>a</sup> Nach Anwendung eines *scissor*-Operators.

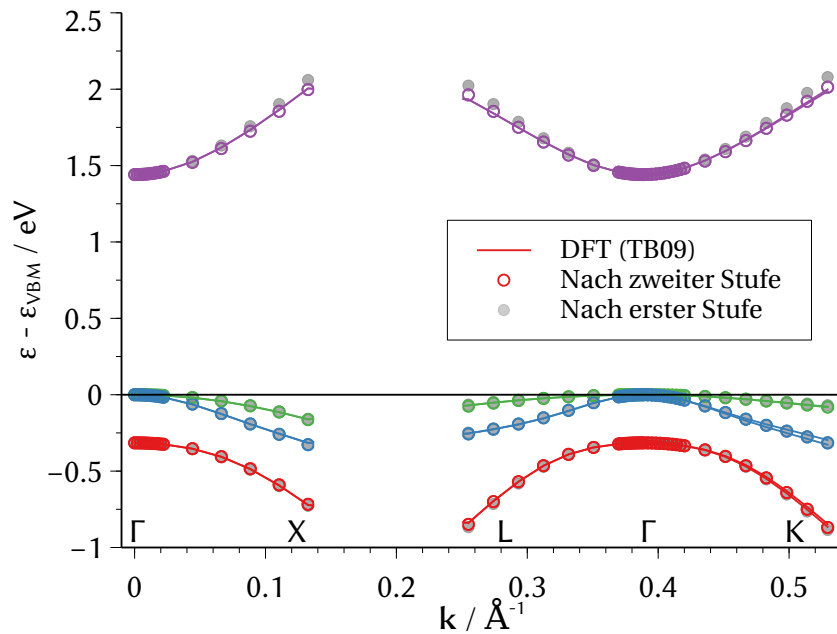


Abbildung 6.5.: Darstellung der DFT-Bandstruktur und der angepassten  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur mit einem Anpassungsradius von  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$ . Für letztere sind das Endergebnis und das Zwischenergebnis nach der ersten Anpassungsstufe dargestellt. In der unmittelbaren Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes ist die  $\mathbf{k}$ -Punktdichte höher.

Tabelle 6.3.: Vergleich der aus der TB09-Bandstruktur von GaAs erhaltenen  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter nach den Varianten des Anpassungsverfahrens (implizite und explizite Renormierung; selbst entwickeltes Variationsverfahren und `lmfit`-Bibliothek).

Implizit	$\gamma'_1$	$\gamma'_2$	$\gamma'_3$	$\gamma'_c$	$E_P / \text{eV}$
Eigenentwicklung	1.119	-0.657	0.017	-0.828	19.876
<code>lmfit</code>	0.547	-0.977	-0.278	-1.698	22.883
Ref. <sup>[7]</sup>	1.13	-0.759	0.0405	-0.538	26.06
Explizit	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_c$	$E_P / \text{eV}$
Eigenentwicklung	5.947	1.689	2.440	8.276	25.28
<code>lmfit</code>	5.840	1.669	2.369	7.938	22.28
Ref. <sup>[7]</sup>	6.85	2.10	2.90	7.52	26.06

verwendete Variationsroutine mit der `lmfit`-Bibliothek verglichen werden. Die Parameter sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Die selbst implementierte Routine führt dabei zu Parametern, die deutlich besser mit den Referenzwerten übereinstimmen. Besonders drastisch ist der mit der `lmfit`-Bibliothek erhaltene Parameter  $\gamma'_3$ , der das im Vergleich zur Referenz falsche Vorzeichen hat. Lediglich der Kane-Parameter  $E_P$  stimmt besser mit der Referenz überein als für das ursprüngliche Verfahren.

Für die explizite Renormierung ergibt sich ein anderes Bild. Hier stimmen die Ergebnisse beider Variationsverfahren recht gut miteinander überein, wobei die Übereinstimmung mit der Referenz für das selbst entwickelte Verfahren insgesamt besser ist (mit der Ausnahme von  $\gamma_c$ ). Im Vergleich zu den Parametern aus dem implizit renormierten Ansatz ist die Abweichung zur Referenz für  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  größer, für die restlichen Parameter kleiner. Hervorgehoben werden sollte die gute Übereinstimmung des Kane-Parameters  $E_P$ .

Zwei Schlussfolgerungen lassen sich ziehen: zum einen funktioniert das Anpassungsverfahren dahingehend, dass mit den erhaltenen  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parametern die DFT-Bandstruktur in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes gut reproduziert werden kann. Zweitens stimmen die auf der Grundlage des TB09-Funktionalen erhaltenen Parameter insgesamt recht gut mit den Referenzwerten überein. Die bessere Übereinstimmung wird dabei mit dem selbst entwickelten Variationsverfahren erhalten, aller Primitivität der Implementierung zum Trotz. Die Abweichungen der Parameter zur Referenz sind zwar nicht zu vernachlässigen, dies scheint jedoch eher auf die DFT-Bandstruktur selbst als die Anpassungsroutine zurückzuführen zu sein. Nach den in Abschnitt 6.3.1 diskutierten Beobachtungen kann kein einzelner Parameter als der „wichtigste“ isoliert werden, allerdings scheint ein zu kleines  $E_P$  ein Abknicken des Leitungsbandes zu fördern. Daher scheint es sicherer, den explizit renormierten Operator zu verwenden. Da diese Schlussfolgerungen auf der Grundlage eines einzelnen Systems getroffen wurden, sollten allerdings beide Operatoren für weitere Untersuchungen verwendet werden, um ein vollständigeres Bild zu erreichen. Insgesamt lässt sich feststellen, dass das geschilderte Verfahren nun auch auf andere Systeme angewendet werden kann.

Zum weiteren Vorgehen muss die Ursache für den kleinen Wert von  $E_P$  geklärt werden. Ein möglicher Faktor ist die Krümmung des Leitungsbandes im Rahmen des verwendeten Funktionalen. Auch der Anpassungsradius kann als Parameter überprüft werden. Als letztes Mittel wäre es möglich, den Parameter  $E_P$  so zu skalieren, dass er einen für die jeweilige Verbindung erwarteten Wert ergibt; allerdings würde dieser Ansatz eine empirische Komponente einfügen.



## 6.4. Elektronische Strukturen multinärer Halbleiter

Nun sollen die elektronischen Strukturen multinärer 13/15-Halbleiter mit dem zuvor beschriebenen Ansatz untersucht werden. Zunächst wird die Routine zur Parameterbestimmung auf Ga(PAs) angewandt, anschließend die Bandlücken von Ga(NAs) bei verschiedenen Superzellansätzen untersucht und die Behandlung von Ga(NAsP) kurz diskutiert. Abschließend werden Clustereffekte in Ga(AsBi) mit einem bindungstheoretischen Ansatz untersucht.

### 6.4.1. Effektive $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter für das Materialsystem Ga(PAs)

Da die Beimischung von GaP zu GaAs aufgrund der ähnlichen Gitterkonstanten keine starken Verzerrungen des Gitters hervorruft und die elektronische Struktur von Ga(PAs) im Rahmen der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie mit einem Acht-Band-Operator beschrieben werden kann, eignet sich diese Gruppe von Mischhalbleitern als erstes Anwendungsbeispiel für die  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Anpassungsroutine. Als Grundlage wurden  $3 \times 3 \times 3$ -Superzellen mit einem bis sechs P-Atomen pro Zelle verwendet. Damit ist ein Konzentrationsbereich von 3.7 % bis 22.2 % abgedeckt. Für mehrere Fremdatome pro Zelle ergeben sich verschiedene Anordnungsmöglichkeiten (Konfigurationen), so dass für einige Konzentrationen mehrere Konfigurationen berechnet wurden. Die verwendeten Zellen sind in Abbildung 6.6 dargestellt.<sup>4</sup> Für die beiden größten Konzentrationen wurde jeweils nur eine Konfiguration untersucht, da in diesen Fällen keine speziellen Anordnungen aufzustellen sind. Durch die Relaxation der Atomlagen kommt es nur zu kleinen Verzerrungen des Gitters.

Die TB09-Bandlücken für die untersuchten Superzellen sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Für die verschiedenen Konfigurationen kommt es dabei nur zu geringen Streuungen der Bandlücken. Als Referenz wird auf die quadratische Interpolation zwischen den Komponenten zurückgegriffen:<sup>[7]</sup>

$$E_g(\text{Ga}(\text{P}_x\text{As}_{1-x})) = (1 - x) \cdot E_g(\text{GaAs}) + x \cdot E_g(\text{GaP}) - x(1 - x) \cdot 0.19 \text{ eV}. \quad (6.2)$$

Dabei können als Bandlücken der Konstituenten experimentelle ( $E_g(\text{GaAs}) = 1.52 \text{ eV}$ ,  $E_g(\text{GaP}) = 2.86 \text{ eV}$ ) oder theoretische ( $E_g(\text{GaAs}) = 1.44 \text{ eV}$ ,  $E_g(\text{GaP}) = 2.95 \text{ eV}$ ) Werte eingesetzt werden. Erstere dienen zum Vergleich mit experimentell bestimmten Werten, während letztere als Test für die Übereinstimmung der Interpolation mit den expliziten Rechnungen eine interne Kontrolle darstellen. Während die über Konfigurationen gemittelten, und dank der geringen Streuung auch die einzelnen, berechneten Bandlücken mit der theoriebasierten Referenz nahezu vollständig übereinstimmen, gibt es im Vergleich zur experimentell basierten Referenz eine beinahe konstante Unterschätzung der Bandlücke um 0.07 eV bis 0.08 eV. Dies stimmt etwa mit der beobachteten Abweichung für reines GaAs überein. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die TB09-Rechnungen mit den relativ kleinen  $3 \times 3 \times 3$ -Superzellen eine gute Repräsentation von Ga(PAs) im untersuchten Konzentrationsbereich darstellen.

Für die Bestimmung von  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parametern müssen zunächst die effektiven Bandstrukturen (EBS) durch Entfalten der Superzellbandstruktur erzeugt werden.

Die EBS je einer untersuchten Superzelle pro Konzentration sind in den Abbildungen 6.7 bis 6.12 abgebildet (die übrigen sind in Anhang B). Sie sind einander ähnlich genug, um grundlegende Eigenschaften für alle gemeinsam zu diskutieren. Die Form der zu Grunde liegenden GaAs-Bandstruktur bleibt mit hohem Bloch-Charakter erhalten, insbesondere in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes. Zum

<sup>4</sup>Die Zellen mit einem und zwei P-Atomen wurden von Eric Fischer im Rahmen eines Forschungspraktikums konstruiert.

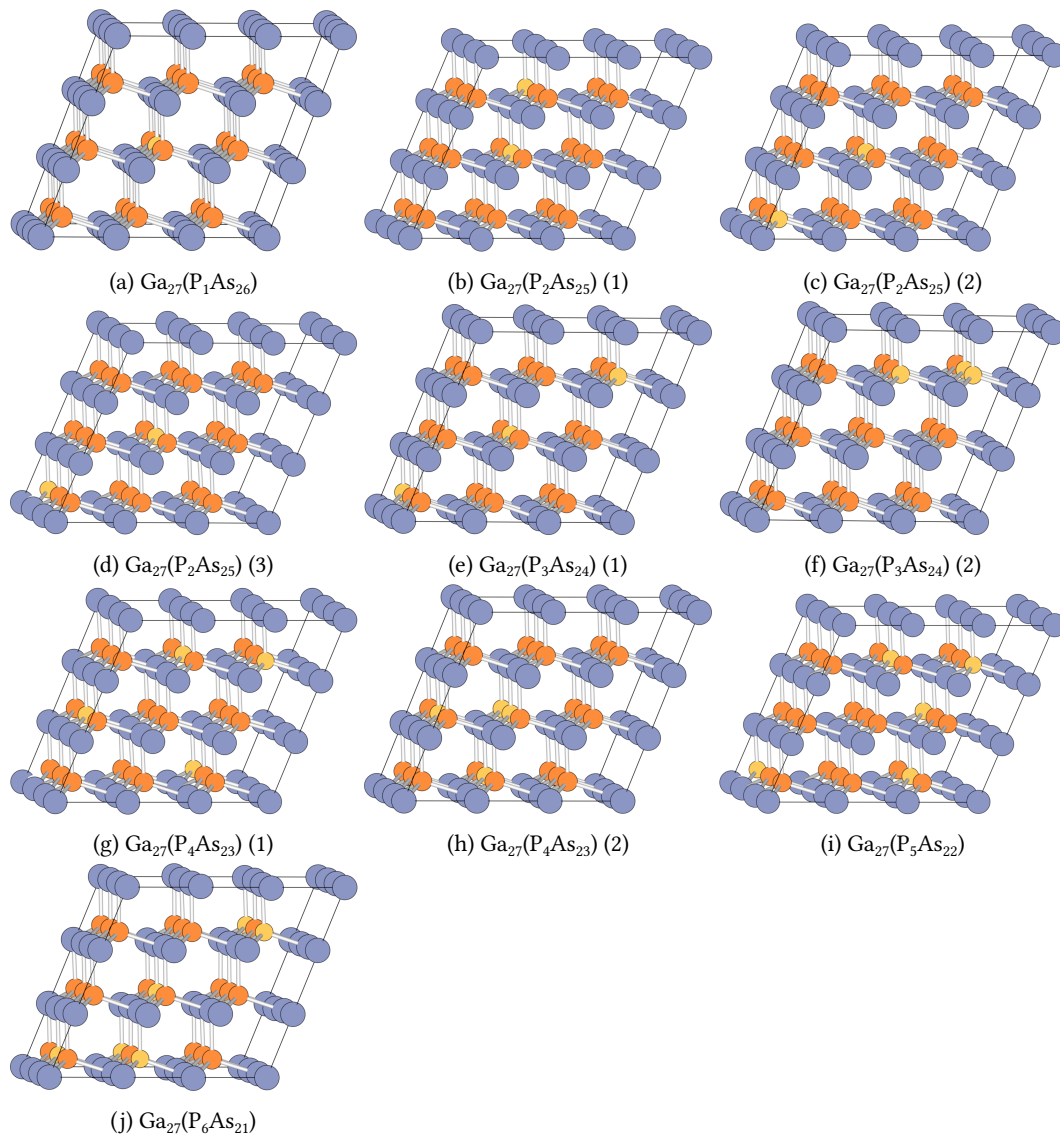


Abbildung 6.6.: Verwendete  $3 \times 3 \times 3$ -Supercellen für Ga(PAs). Graublau: Ga, orange: As, gelb: P.

Tabelle 6.4.: Bandlücken von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_x\text{As}_{27-x})$  nach TB09 im Vergleich zu Referenzwerten gemäß der Näherung virtueller Kristalle in eV.

	TB09	Ref.(th.) <sup>a</sup>	Ref.(exp.) <sup>b</sup>
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_1\text{As}_{26})$	1.49	1.49	1.56
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ (1)	1.52		
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ (2)	1.53		
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ (3)	1.53		
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ ( $\emptyset$ ) <sup>c</sup>	1.53	1.53	1.61
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$ (1)	1.57		
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$ (2)	1.56		
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$ ( $\emptyset$ ) <sup>c</sup>	1.57	1.57	1.65
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_4\text{As}_{23})$ (1)	1.63		
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_4\text{As}_{23})$ (2)	1.61		
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_4\text{As}_{23})$ ( $\emptyset$ ) <sup>c</sup>	1.62	1.62	1.70
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_5\text{As}_{22})$	1.66	1.67	1.74
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_6\text{As}_{21})$	1.71	1.72	1.79

<sup>a</sup> Quadratische Interpolation mit theoretisch bestimmten Bandlücken der Konstituenten

<sup>b</sup> Quadratische Interpolation mit experimentell bestimmten Bandlücken der Konstituenten<sup>[7]</sup>

<sup>c</sup> Gemittelt über Konfigurationen

Rand der Brillouin-Zone hin und mit steigendem P-Anteil nimmt die Verschmierung der Bänder tendenziell zu. Eine Ausnahme stellt die EBS von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$  (1) dar. In dieser Anordnung liegen die P-Atome entlang der (111)-Richtung angeordnet und bilden somit eine relativ geordnete Struktur. Dementsprechend erhalten die Bänder im Wesentlichen einen hohen Bloch-Charakter, wobei einige weitere Zustände an den Faltungspunkten von den eigentlichen Bändern abspalten. Zustände mit niedrigem spektralem Gewicht sind bei allen EBS vorhanden und mit steigendem P-Anteil deutlicher erkennbar. Weiterhin ist das bekannte Absenken des L- und X-Tals sichtbar, das bei höheren P-Konzentrationen den Übergang zum indirekten Halbleiter hervorrufen würde. Der in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes gut erhaltene Bloch-Charakter macht die erhaltenen EBS zu einem geeigneten Ausgangspunkt für die Bestimmung von  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parametern.

Als Vorbereitung für die  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Anpassung wurde der in Abschnitt 6.3.2 beschriebene Mittelungs- und Reduktionsschritt durchgeführt. Die in Abbildung 6.13 gezeigt gemittelte Bandstruktur ist der effektiven Bandstruktur (Abbildung 6.7) sehr ähnlich, wobei verschmierte Bereiche der letzteren stärker konzentriert sind. Die reduzierte Bandstruktur verläuft parallel zu den Bändern der gemittelten und überführt diese in eine herkömmliche, einfache Bandstruktur mit der Gestalt  $\varepsilon(\mathbf{k})$ . Von dieser ausgehend können die  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter bestimmt werden.

Zur Bestimmung der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter wurden der Operator mit impliziter und expliziter Renormierung eingesetzt. Es sollen zunächst die in Abbildung 6.5 aufgeführten Parameter für die implizite

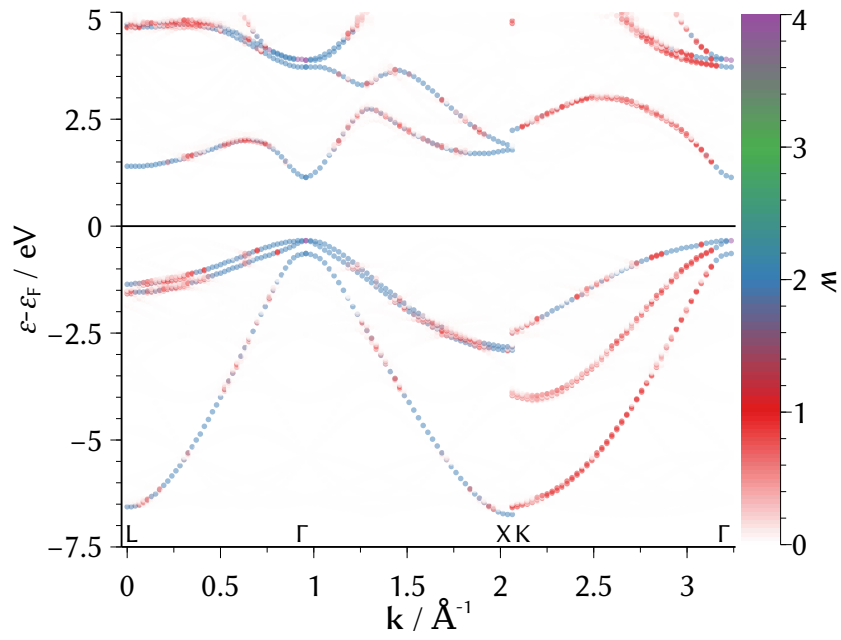


Abbildung 6.7.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_1\text{As}_{26})$ .

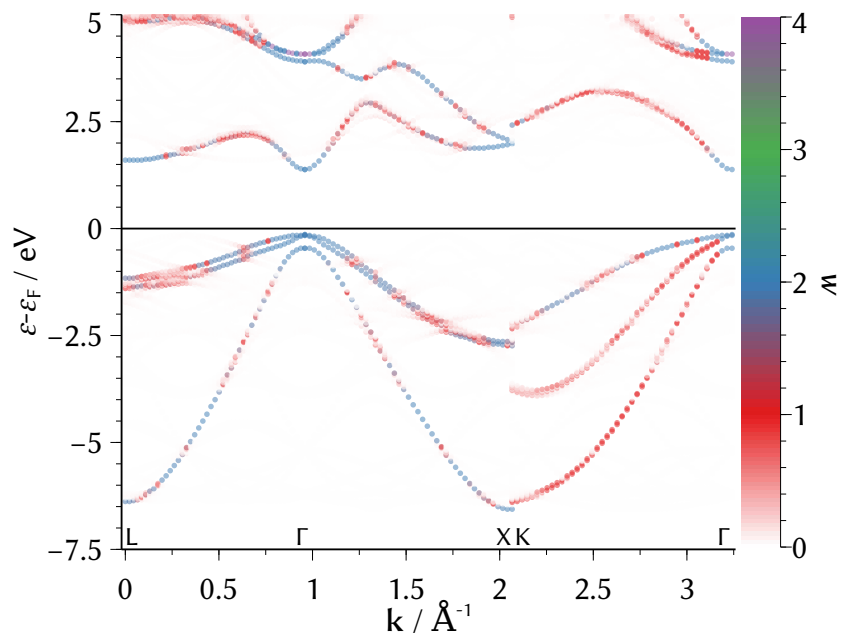


Abbildung 6.8.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$  (1).

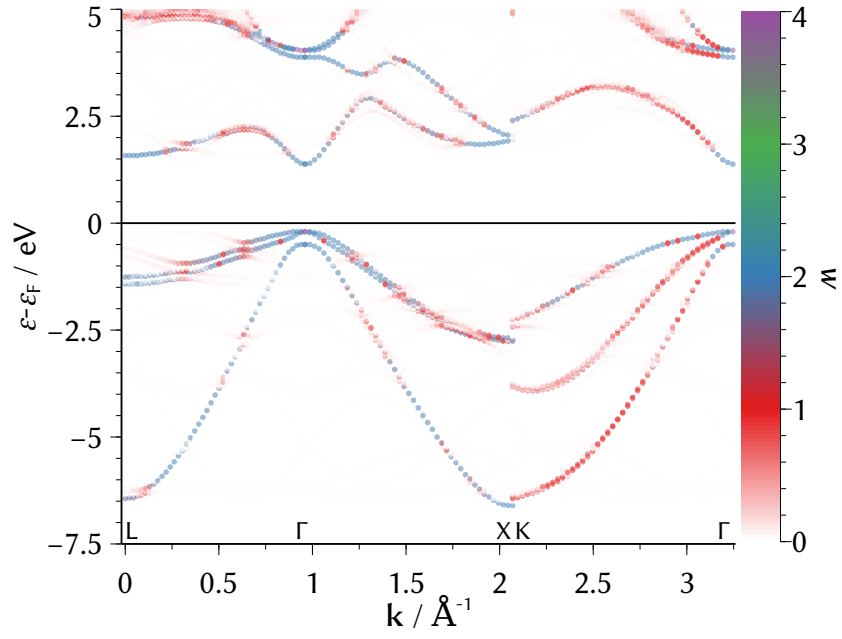


Abbildung 6.9.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$  (1).

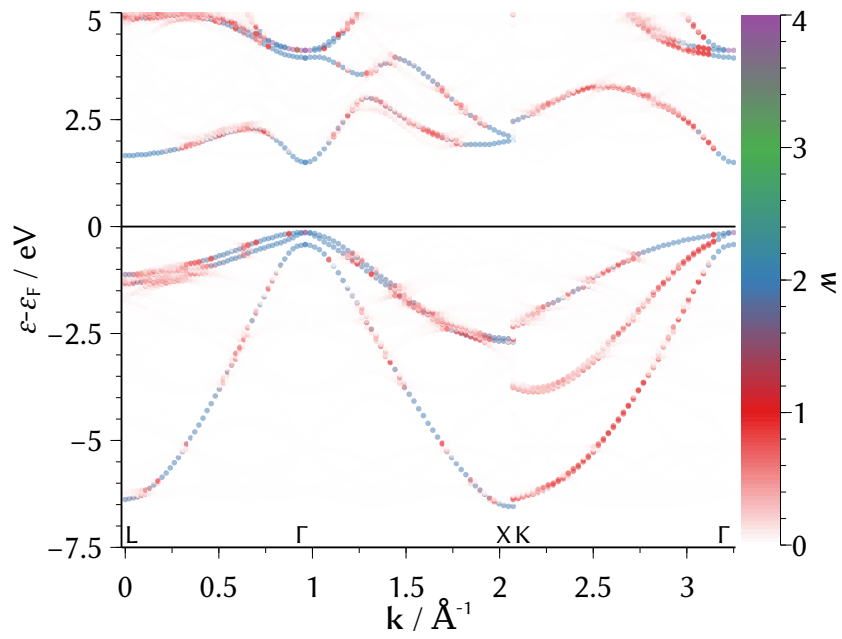


Abbildung 6.10.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_4\text{As}_{23})$  (1).

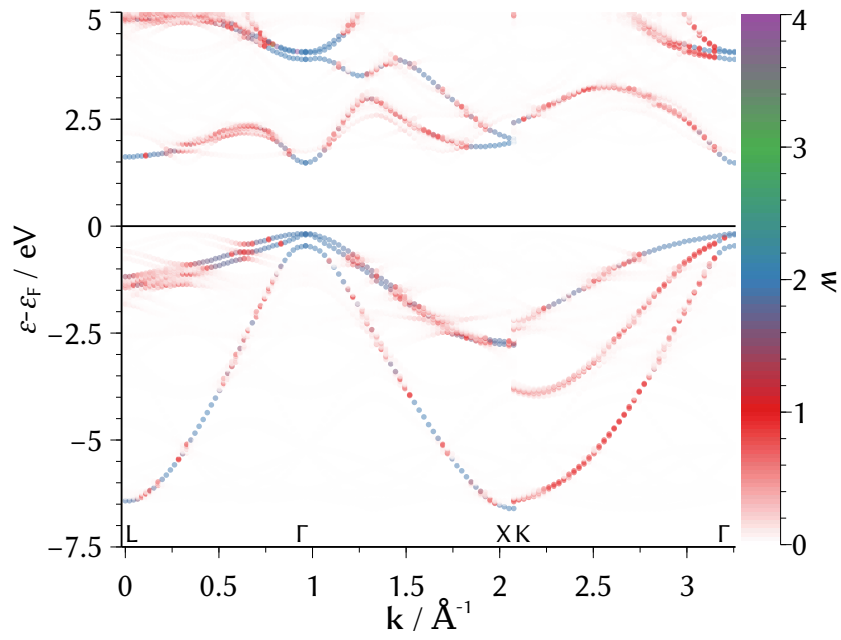


Abbildung 6.11.: Effektive Bandstruktur von Ga<sub>27</sub>(P<sub>5</sub>As<sub>22</sub>).

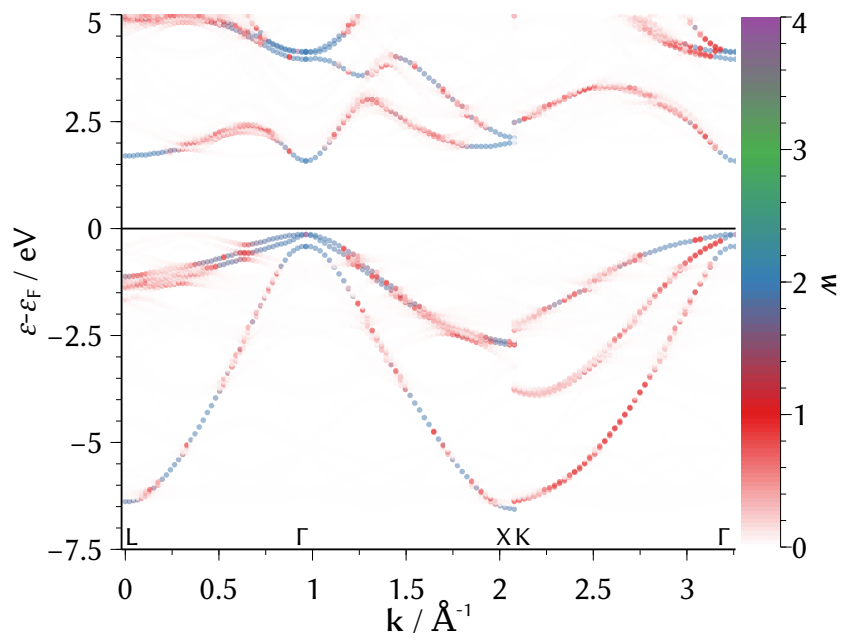


Abbildung 6.12.: Effektive Bandstruktur von Ga<sub>27</sub>(P<sub>6</sub>As<sub>21</sub>).

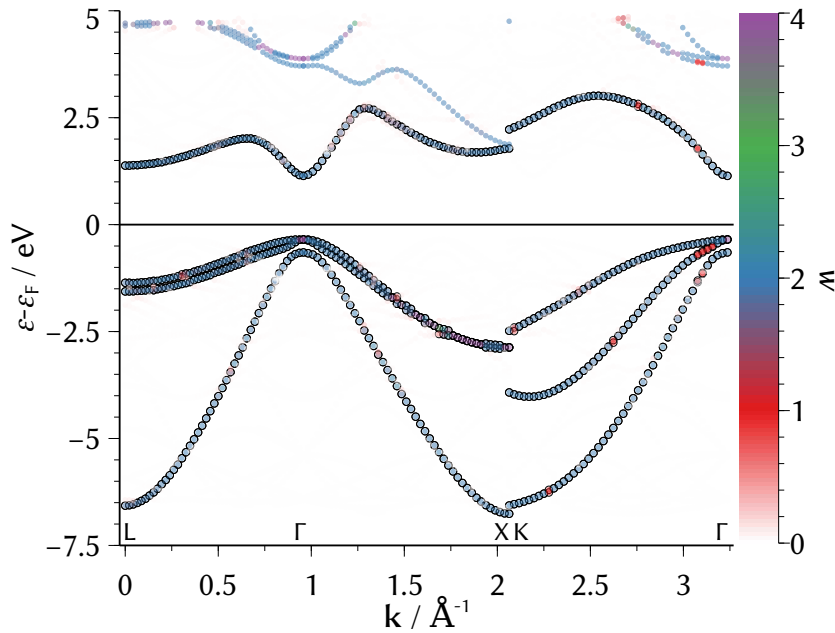


Abbildung 6.13.: Gemittelte (farbige Symbole) und reduzierte (offene Kreise) Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_1\text{As}_{26})$  als Überlagerung.

Renormierung diskutiert werden. Während alle Parameter in einem zu bekannten Werten vergleichbaren Bereich liegen,<sup>[7]</sup> fallen zwei Aspekte auf: zum einen die breite Parameterstreuung für verschiedene Konfigurationen gleicher Konzentration, zum anderen das Fehlen eines klaren Trends mit zunehmendem P-Anteil. Besonders der Luttinger-Parameter  $\gamma_3$  unterliegt starken relativen Schwankungen um bis zu einem Faktor von vier für einzelne Konzentrationen. Dies passt zu der geringen absoluten Größe dieses Parameters und seiner bereits festgestellten Instabilität in der Anpassungsprozedur. Die Streuung der restlichen Parameter ist im Verhältnis dazu klein, jedoch immer noch in der gleichen Größenordnung wie die Entwicklung mit der P-Konzentration.

Für die in Tabelle 6.6 aufgeführten Parameter des Operators mit expliziter Renormierung bietet sich ein ähnliches Bild, wobei die Streuung der Valenzband-Luttinger-Parameter insgesamt geringer ist. Zumindest für  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  ist eine leichte, wenngleich nicht stetige Tendenz zur Abnahme mit steigendem P-Anteil zu erkennen. Besonders bedenklich ist der Kane-Parameter, der starke Streuungen aufweist und keinen Trend erkennen lässt.

Das Fehlen eines Trends an sich spricht nicht gegen eine gute Wiedergabe der DFT-Bandstruktur durch die ermittelten  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter, deutet aber auf ein grundlegendes Problem hin. Die Wiedergabe der elektronischen Struktur der Verbindungen durch das TB09-Funktional ist nach den obigen Beobachtungen zu den erhaltenen Bandlücken als hinreichend zu erachten, die Ursache sollte also in der Anpassungsroutine liegen. Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass gegenläufige Entwicklungen einzelner Parameter zu identischen Ergebnissen führen, allerdings sind die hier genannten Parameter mit der verwendeten Anpassungsprozedur zumindest zur zweiten Nachkommastelle reproduzierbar. Gemäß den Untersuchungen in Abschnitt 6.3.1 können durchaus erhebliche Veränderungen einzelner Parameter ohne größere sichtbare Auswirkungen sein, was die

Tabelle 6.5.: Ermittelte  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter basierend auf TB09-Bandstrukturen von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_x\text{As}_{27-x})$  für den Operator mit impliziter Löwdin-Renormierung.

	$\gamma'_1$	$\gamma'_2$	$\gamma'_3$	$\gamma'_c$	$E_P / \text{eV}$
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_1\text{As}_{26})$	1.142	-0.609	0.041	-0.799	19.609
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ (1)	1.127	-0.646	0.020	-0.900	19.485
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ (2)	0.958	-0.606	0.047	-0.808	19.521
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ (3)	1.070	-0.668	0.012	-0.846	19.617
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ ( $\emptyset$ )	1.052	-0.640	0.026	-0.851	19.541
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$ (1)	0.819	-0.669	0.010	-0.831	19.776
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$ (2)	1.060	-0.652	0.048	-0.748	19.567
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$ ( $\emptyset$ )	0.940	-0.660	0.029	-0.789	19.672
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_4\text{As}_{23})$ (1)	1.278	-0.570	0.072	-0.819	19.446
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_4\text{As}_{23})$ (2)	1.205	-0.625	0.025	-0.724	18.848
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_4\text{As}_{23})$ ( $\emptyset$ )	1.242	-0.597	0.049	-0.772	19.147
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_5\text{As}_{22})$	0.977	-0.623	0.052	-1.011	20.336
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_6\text{As}_{21})$	1.066	-0.663	0.068	-0.852	19.283

Tabelle 6.6.: Auf der TB09-Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_x\text{As}_{27-x})$  basierende  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter für den Operator mit expliziter Löwdin-Renormierung.

	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_c$	$E_P / \text{eV}$
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_1\text{As}_{26})$	5.513	1.579	2.229	7.187	17.55
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ (1)	5.391	1.378	2.219	7.419	29.42
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ (2)	4.943	1.439	2.114	6.245	12.10
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ (3)	5.401	1.320	2.238	7.450	25.71
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$ ( $\emptyset$ )	5.245	1.379	2.190	7.038	22.41
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$ (1)	4.759	1.359	2.173	7.391	25.83
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$ (2)	5.336	1.410	2.201	7.471	21.70
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$ ( $\emptyset$ )	5.048	1.385	2.187	7.431	23.77
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_4\text{As}_{23})$ (1)	5.226	1.329	1.903	5.569	10.26
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_4\text{As}_{23})$ (2)	5.255	1.262	1.929	6.944	22.09
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_4\text{As}_{23})$ ( $\emptyset$ )	5.241	1.230	1.916	6.257	16.18
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_5\text{As}_{22})$	4.917	1.504	2.116	5.807	13.51
$\text{Ga}_{27}(\text{P}_6\text{As}_{21})$	4.780	1.089	2.008	6.727	27.86



Tabelle 6.7.: Aus der TB09-Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_1\text{As}_{26})$  ermittelte  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter mit impliziter Renormierung bei verschiedenen Anpassungsradien. Der sonst verwendete Radius ist  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$ .

Anpassungsradius / $\text{\AA}^{-1}$	$\gamma'_1$	$\gamma'_2$	$\gamma'_3$	$\gamma'_c$	$E_P$ / eV
0.05	1.482	-0.018	0.003	-0.045	18.427
0.10	1.237	-0.552	0.099	-0.529	19.194
0.15	1.142	-0.609	0.041	-0.799	19.609
0.25	1.001	-0.614	0.029	-0.922	19.053

Streuungen der Parameter relativiert. Dies trifft jedoch ausdrücklich nicht auf den Kane-Parameter zu – daher wirken die mit impliziter Renormierung gewonnenen Parameter hier zuverlässiger. Bei einem ersten Test dieser Parameter für die weitere Verwendung beobachtete Phillip Springer (AG Koch) eine starke Biegung des Leitungsbandes für den Quantenfilm, die zu einer indirekten Bandlücke führte. Obwohl die hier beschriebenen Parameter fundamental betrachtet verwendbar sind, ist hier noch Klärungsbedarf vorhanden. Die mutmaßliche Ursache liegt im Kane-Parameter, der (mit impliziter Renormierung) tendenziell unterschätzt wird. Da dieser über den untersuchten Konzentrationsbereich konsistent ist, liegt die wahrscheinlichste Ursache für diese systematische Problematik in der Krümmung des Leitungsbandes in der TB09-Bandstruktur.

Ein Ansatzpunkt auf Seiten der Anpassungsroutine ist der Radius um den  $\Gamma$ -Punkt, in dem die Anpassung ausgeführt wird. Die Parameter für  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_1\text{As}_{26})$  bei verschiedenen Anpassungsradien sind in Tabelle 6.7 aufgeführt, die Überlagerung der EBS und der jeweiligen  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstrukturen ist in Abbildung B.8 bis B.11 in Anhang B gezeigt. Ein sehr kleiner Anpassungsradius wie  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$  stellt sich dabei als wenig hilfreich heraus – dies mag an der insgesamt kleinen Krümmung der Bänder in diesem Bereich oder der kleineren Anzahl an  $\mathbf{k}$ -Punkten liegen. Zwar sind die Bänder sehr stark parabolisch (siehe Abbildung B.8), allerdings sind die Parameter  $\gamma'_2$ ,  $\gamma'_3$  und  $\gamma'_c$  sehr klein. Für die größeren Radien ergeben sich leichte Trends. Die Parameter  $\gamma'_1$  und  $\gamma'_3$  nehmen mit steigendem Radius ab,  $\gamma'_2$  und  $\gamma'_c$  zu, während  $E_P$  weitestgehend konstant bleibt. Damit ist der Anpassungsradius – als einziger variabler Parameter der Routine – nur bedingt geeignet, um den Kane-Parameter für die weitere Anwendung zu optimieren. Da sich die Luttinger-Parameter allerdings ebenfalls ändern, bleibt die weiter zu untersuchende Möglichkeit bestehen, dass die resultierenden  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter mit geändertem Radius besser für die weitere Verwendung geeignet sind.

#### 6.4.2. Akkurate Bandlücken für das Materialsystem Ga(NAs)

Wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, ist für verdünnte Nitride der Zusammensetzung  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$  bekannt, dass die elektronischen Eigenschaften nur mit großen Superzellen beschrieben werden können, da die relativ kleinen N-Atome im Wirtsgitter starke Verzerrungen hervorrufen und elektronische Zustände ausbilden, die sich entlang der  $[110]$ -Richtungen ausdehnen, was einerseits das starke *bowing* der Bandlücken verursacht und andererseits zu künstlichen Selbstwechselwirkungen bei zu kleinen Superzellen führt.<sup>[13–15]</sup> Bisherige Studien litten ferner darunter, dass sie aufgrund der verwendeten Methoden (im Wesentlichen LDA, zum Teil mit empirischen Korrekturen) keine quantitativ richtigen Bandlücken erzielen konnten. Da das TB09-Funktional sich in dieser Hinsicht als außerordentlich leistungsfähig erwiesen hat und die Komponenten GaAs und GaN gut beschreibt,

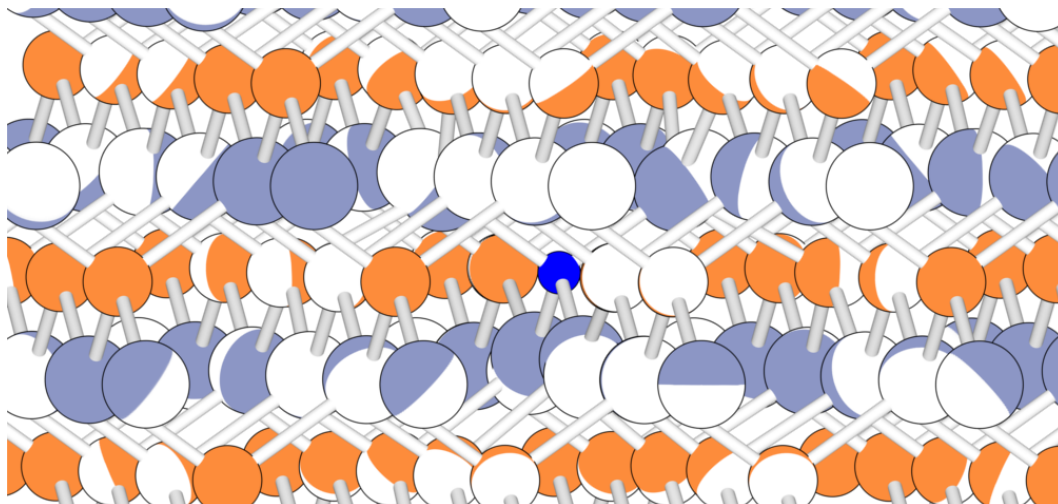


Abbildung 6.14.: Überlagerung einer unrelaxierten (weiß) und relaxierten (farbig)  $\text{Ga}_{125}(\text{N}_1\text{As}_{124})$ -Superzelle. Die Relaxation führt zu einer Verschiebung der koordinierenden Atome auf das N-Atom (blau).

sollte es mit hinreichend großen Superzellen auch an dieser Stelle verwertbare Ergebnisse liefern. Damit bleibt im Wesentlichen die Frage zu beantworten, wie groß eine Superzelle sein muss, um groß genug zu sein, künstliche Wechselwirkung zu vermeiden. Bevor die Bandlücken selbst diskutiert werden, sollten zunächst die Verzerrungen des Gitters durch die Beimischung von GaN untersucht werden.

Für die Untersuchung der Gitterverzerrung wurde eine  $5 \times 5 \times 5$ -Superzelle mit einem N-Atom konstruiert und die idealisierte und relaxierte Zelle übereinander gelegt, wie in Abbildung 6.14 dargestellt. Durch bloßes Anschauen ist erkennbar, dass die Verzerrung auf das Gastatom ausgerichtet ist und insbesondere die unmittelbar an das N-Atom gebundenen Ga-Atome stark ausgelenkt werden. Auch für die an diese gebundenen As-Atome ist noch eine beträchtliche Auslenkung erkennbar, während die Verschiebung weiter entfernter Atome sichtlich kleiner ist. Es sollte betont werden, dass „Entfernung“ in diesem Kontext im Sinne einer topologischen Entfernung verwendet wird, das heißt der Anzahl der zwischen dem N-Atom und dem gerade betrachteten Atom liegenden Bindungen, nicht im Sinne einer räumlichen Distanz.

Für ein tieferes Verständnis ist eine quantitative Auswertung geboten. Eine Zuordnung von Bezeichnungen zu bestimmten Atomlagen ist in Abbildung 6.15 vorgenommen worden. Ausgangs- und Referenzpunkt ist das N-Atom. Die Sphären der nächsten ( $\text{Ga}_{\text{NN}}$ ) und übernächsten Nachbarn ( $\text{As}_{\text{NNN}}$ ) sind noch isotrop. Für die topologisch drittnächsten Nachbarn ( $\text{Ga}_{3\text{N}}$ ) muss zwischen zwei Lagen unterschieden werden: der Lage entlang der in  $[110]$ -Richtung verlaufenden Zickzack-Linien des Zinkblende-Gitters werden mit „on“ (für englisch *on line*) bezeichnet, die nicht auch diesen liegenden Atome mit „off“ (*off line*). Letztere sind räumlich näher an dem N-Atom. Von den weiteren Nachbarn werden nur die „on“-Lagen betrachtet. Der Rand der zu betrachteten Region ist dabei die  $\text{Ga}_{5\text{N}}$ -Lage, da die darauf folgenden  $\text{As}_{6\text{N}}$ -Lagen der 4N-Position des Translationsbildes des N-Atoms entsprechen. In Tabelle 6.8 sind die Beträge der Auslenkungen der ausgewählten Atome durch die Relaxation aufgeführt. Wie aus der Überlagerung der Strukturen ersichtlich, sind die

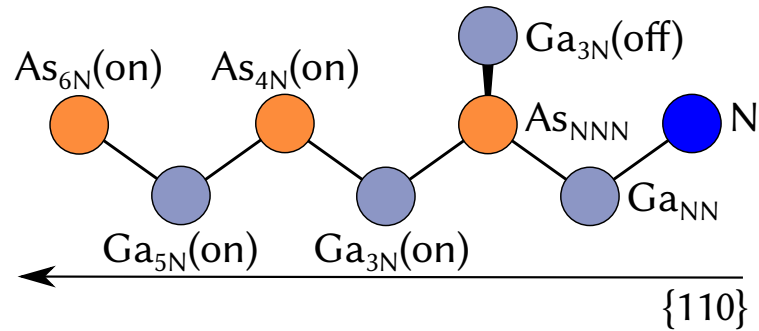


Abbildung 6.15.: Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Ga}_{125}(\text{N}_1\text{As}_{124})$  mit Bezeichnung spezieller Atomlagen. Die Lage  $\text{As}_{6\text{N}}(\text{on})$  ist äquivalent zu  $\text{As}_{4\text{N}}(\text{on})$  aufgrund der periodischen Randbedingungen.

Tabelle 6.8.: Absolute Verschiebung in Å einzelner Atomlagen in  $\text{Ga}_{125}(\text{N}_1\text{As}_{124})$  durch Relaxation. Die Bezeichnung der Lagen erfolgt nach Abbildung 6.15.

$\text{Ga}_{\text{NN}}$	$\text{As}_{\text{NNN}}$	$\text{Ga}_{3\text{N}}(\text{on})$	$\text{Ga}_{3\text{N}}(\text{off})$	$\text{Ga}_{4\text{N}}(\text{on})$	$\text{Ga}_{5\text{N}}(\text{on})$
0.379	0.110	0.067	0.017	0.032	0.005

Ga-Atome der ersten Sphäre mit 0.379 Å besonders stark ausgelenkt. Die resultierende Auslenkung der daran gebundenen As-Atome mit 0.110 Å ist bereits um mehr als einen Faktor drei kleiner. Für jeden weiteren Schritt entlang der [110]-Zickzack-Ketten reduziert sich die Auslenkung um etwa die Hälfte des vorherigen Schrittes. Trotz der größeren räumlichen Nähe der  $\text{Ga}_{3\text{N}}(\text{off})$ -Atome zum N-Atom, ist deren Auslenkung deutlich kleiner als für  $\text{Ga}_{3\text{N}}(\text{on})$ . Die Verzerrung des GaAs-Wirtsgitters durch N-Gastatome pflanzt sich also entlang der [110]-Richtungen fort und klingt – nach der zweiten Sphäre – mit jedem Schritt um die Hälfte ab. Die  $\text{Ga}_{5\text{N}}(\text{on})$ -Atome liegen auf der halben Entfernung zwischen dem N-Atom und seinem periodischen Bild und werden nur gering ausgelenkt. Diese Auslenkung erfolgt senkrecht zur Verbindungslinie zwischen dem N-Atom und seinem Translationsbild.

Die Fortpflanzung der Relaxation entlang der [110]-Linien kann mit einfachen mechanischen Argumenten verstanden werden. Die Bindungen in 13/15-Halbleitern sind gerichtet. Eine Bindungsverkürzung an einer Stelle, wie sie das N-Atom hervorruft, führt zur Auslenkung des gebundenen Atoms. Dessen weitere Bindungspartner spüren daraufhin eine Kraft, die nur so lange für alle Bindungspartner gleich ist, wie die Bindungen zu diesen in äquivalente Richtungen zeigen. Dies gilt etwa für die  $\text{As}_{\text{NNN}}$ -Atome, welche die Basis einer Pyramide mit dreieckiger Grundfläche bilden, in deren Spitze das N-Atom sitzt. Bei den  $\text{Ga}_{3\text{N}}$ -Atomen trifft dies nicht mehr zu: während die (on)-Lage entlang der Richtung der wirkenden Kraft liegt, ist die (off)-Lage etwa senkrecht dazu. So rücken die Atome in dieser Position etwas nach, verspüren jedoch eine geringere Kraft.

Obwohl die Relaxation in der  $5 \times 5 \times 5$ -Superzelle nicht vollständig abklingt, sind die Auslenkungen für weiter vom Gastatom entfernte Lagen verhältnismäßig klein. Um festzustellen, ob eine bestimmte Superzellgröße ausreichend ist, bietet sich ein Vergleich zwischen einer kleineren und einer größeren Zelle mit gleicher N-Konzentration an. In Analogie zu den Ga(PAs)-Untersuchungen können  $3 \times 3 \times 3$ -Superzellen als zu kleine Zelle und in jede Richtung verdoppelte  $6 \times 6 \times 6$ -Superzellen als mutmaßlich

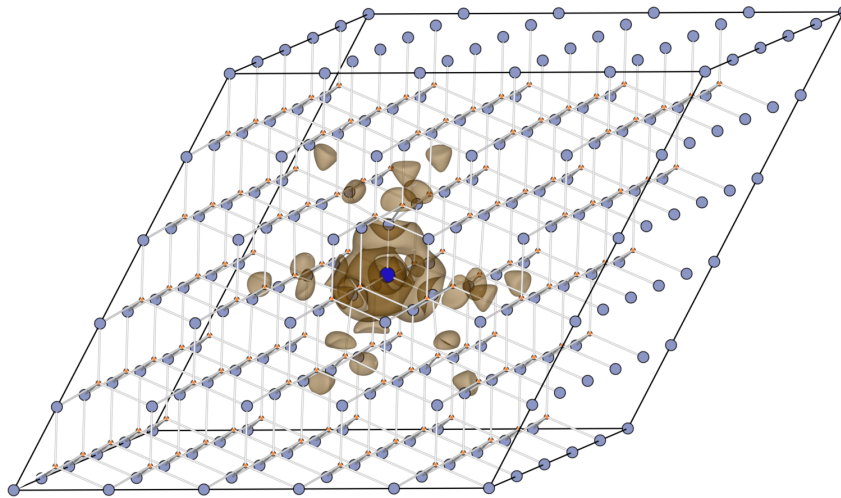


Abbildung 6.16.: Partielle Ladungsdichte des Leitungsbandes von  $\text{Ga}_{125}(\text{N}_1\text{As}_{124})$ .

hinreichend große Zelle verwendet werden. Ein weiteres Indiz für die Tauglichkeit einer Zelle bestimmter Größe ist die Ausdehnung der vom N-Atom bedingten elektronischen Zustände – des untersten Leitungsbandes – im Realraum. Dazu werden die partiellen Ladungsdichten dieses Bandes für verschiedene Zellen betrachtet. Um diese vergleichen zu können, wird die Isofläche aller partiellen Ladungsdichten auf 10 % des jeweiligen Maximums gesetzt. Für  $\text{Ga}_{125}(\text{N}_1\text{As}_{124})$  ist die partielle Ladungsdichte des Leitungsbandes in Abbildung 6.16 dargestellt. Sie ist stark auf das N-Atom lokalisiert und setzt sich entlang der Zickzack-Linien fort, analog zu der Ausbreitung der Relaxation. Dabei ist die Ladungsdichte soweit lokalisiert, dass sie sich nicht in die benachbarten Zellen ausdehnt und keine künstliche periodische Wechselwirkung zeigt.

Eine in Analogie zu  $\text{Ga}(\text{PAs})$  konstruierte  $3 \times 3 \times 3$ -Superzelle der Zusammensetzung  $\text{Ga}_{27}(\text{N}_1\text{As}_{26})$  führt zu der in Abbildung 6.17 gezeigten partiellen Ladungsdichte. Diese ist ebenfalls auf das N-Atom zentriert, dehnt sich aber deutlich über die Grenzen der Superzelle hinweg aus und zeigt so eine Wechselwirkung zwischen dem N-Atom und seinen Translationsbildern an, deren lokale Zustände überlappen. Damit wird eine im Vergleich zu experimentell abgeschiedenem  $\text{Ga}(\text{NAs})$  eine künstlich geordnete Struktur geschaffen. In der Modellvorstellung einer Linearkombination von Atomorbitalen wechselwirken die elektronischen Zustände der N-Atome und spalten das resultierende Band auf, was die Bandlücke künstlich verkleinern sollte. Für eine  $6 \times 6 \times 6$ -Superzelle der Zusammensetzung  $\text{Ga}_{216}(\text{N}_8\text{As}_{208})$ , und damit der gleichen Konzentration von 3.7 % N, mit einer zufälligen Verteilung der N-Atome auf die Gruppe-15-Lagen, wird die in Abbildung 6.18 gezeigt partielle Ladungsdichte des untersten Leitungsbandes erhalten. Während an allen acht N-Atomen Beiträge zur partiellen Ladungsdichte zu sehen sind, tragen nicht alle zu einem ausgedehnten Zustand bei, der sich im Wesentlichen über drei von ihnen erstreckt. Zwar ist diese Ladungsdichte nicht auf die Zelle beschränkt, jedoch kommt die (mit periodischen Randbedingungen ohnehin nicht zu vermeidende) Periodizität nicht durch die Wechselwirkung eines Atoms mit seinem Translationsbild zu Stande, sondern durch die Interaktion mehrerer Atome inner- und außerhalb der Zelle. Dies sollte die Periodizität abschwächen und eine bessere Beschreibung der elektronischen Struktur ermöglichen und ist kein durch die Zellgröße bedingtes Artefakt.

Die Auswirkung der Verwendung einer größeren Superzelle zeigt sich in den Bandlücken. Wie zuvor

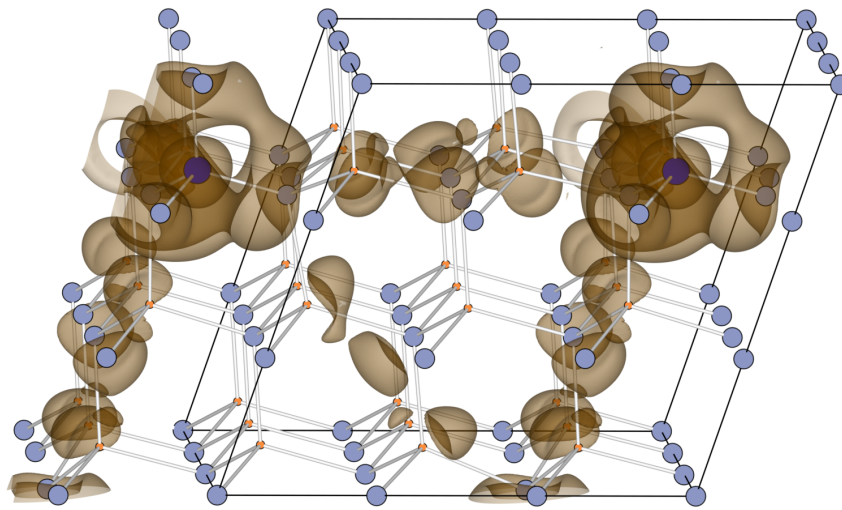


Abbildung 6.17.: Partielle Ladungsdichte des Leitungsbandes von  $\text{Ga}_{27}(\text{N}_1\text{As}_{26})$ .

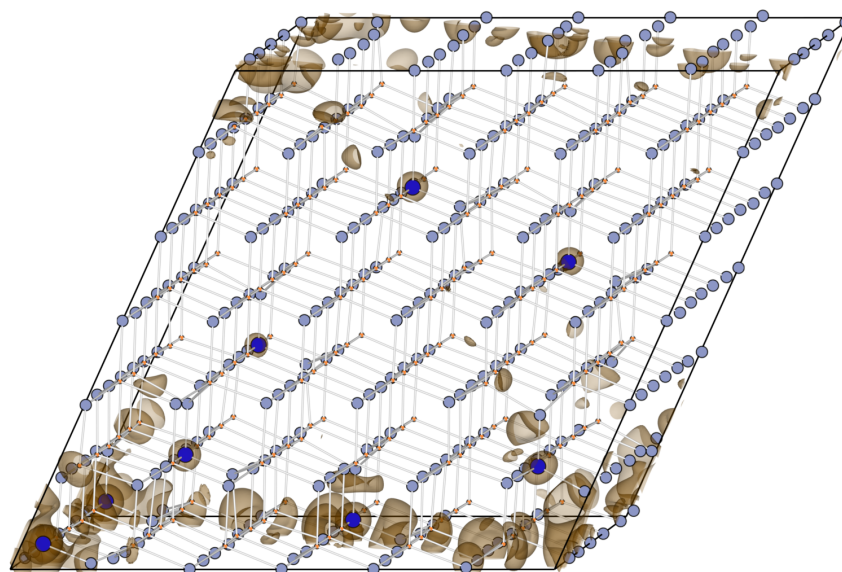


Abbildung 6.18.: Partielle Ladungsdichte des Leitungsbandes von  $\text{Ga}_{216}(\text{N}_8\text{As}_{208})$  mit zufällig verteilten N-Atomen.

Tabelle 6.9.: Bandlücken für einfache Superzellen und SQS-Zellen unterschiedlicher Größe der Zusammensetzung  $\text{Ga}(\text{N}_x\text{As}_{1-x})$ . Als Referenz wurde ein CBAC-Modell benutzt, in dem je die theoretische und experimentelle Bandlücke von GaAs eingesetzt wurde.

% N	$3^{3a}$	$K^b$	$6^{3c}$	$K^b$	S-54 <sup>d</sup>	S-108 <sup>d</sup>	S-162 <sup>d</sup>	S-216 <sup>d</sup>	Ref.(th.)	Ref.(exp.) <sup>[9]</sup>
3.7	0.58	1	1.00	4	0.91	0.99	1.30	1.17	1.01	1.06
7.4	0.31	2	0.77	3	0.35	0.35	0.88	0.81	0.80	0.85
11.1	0.19	2	0.63	3	0.25	0.35	0.28	0.24	0.64	0.68

<sup>a</sup>  $3 \times 3 \times 3$ -Superzelle

<sup>b</sup> Anzahl der Konfigurationen, über die gemittelt wurde

<sup>c</sup>  $6 \times 6 \times 6$ -Superzelle

<sup>d</sup> SQS-Zelle mit angegebener Anzahl an Atomen

wurde bei mehreren möglichen Anordnungen für eine Konzentration über mehrere Konfigurationen gemittelt. Als weitere Möglichkeit, die Periodizität der Rechnungen zu dämpfen, wurden SQS-Zellen unterschiedlicher Größe konstruiert (54, 108, 162 und 216 Atome). Ein CBAC-Modell dient als Referenz (siehe auch (1.4)).<sup>[9]</sup>

$$E_g(x) = \frac{1}{2} \left( [E_g(\text{GaAs}) + 1.65 \text{ eV}] - \sqrt{[E_g(\text{GaAs}) - 1.65 \text{ eV}]^2 + 4 \cdot 2.7 \text{ eV}^2 \cdot x} \right). \quad (6.3)$$

Die Werte für die energetische Lage des N-Niveaus und das Wechselwirkungspotential wurden der Literatur entnommen, während für die Bandlücke von GaAs jeweils der experimentelle und theoretische Wert eingesetzt wurden. Die berechneten Werte für die Bandlücken der einfachen Superzellen und SQS-Zellen sind mit den jeweiligen Referenzwerten für N-Konzentrationen bis 11.1 % in Tabelle 6.9 aufgeführt. Zwischen den Bandlücken der  $3 \times 3 \times 3$ - und  $6 \times 6 \times 6$ -Superzellen klafft eine beträchtliche Lücke. Im Vergleich zu den Referenzen liegen die gemittelten Bandlücken der größeren Superzellen nahezu direkt auf den theoriebasierten CBAC-Werten, die wiederum 0.04 eV bis 0.05 eV unter den von experimentellen Werten abgeleiteten Bandlücken liegen.<sup>5</sup> Die kleineren Superzellen zeigen die bekannte Problematik der unterschätzten Bandlücken aufgrund künstlicher Wechselwirkung wie oben geschildert.

Die SQS-Ergebnisse sind ebenfalls bemerkenswert. Auch hier hängt die Größe der Bandlücke von der Größe der Zelle ab. Eine eigentlich zu erwartende Konvergenz mit der Zellgröße kann zumindest für den abgedeckten Bereich nicht beobachtet werden. Stattdessen steigen die Bandlücken mit der Zellgröße zunächst an, um dann wieder abzufallen. Nach der Anzahl der Atome pro Zelle ist die kleinste SQS-Zelle so groß wie die kleinere Superzelle, während die größte eingesetzte SQS-Zelle halb so groß wie die größere Superzelle ist. Für die niedrigste Konzentration ergeben die kleineren beiden SQS-Zellen sehr gute Bandlücken im Vergleich zur Referenz, während die größeren die Bandlücke zum Teil deutlich überschätzen. Bei einer Konzentration von 7.4 % N liegen die Bandlücken der kleineren SQS-Zellen in der gleichen Region wie die der kleinen Superzelle, während die beiden größeren SQS-Zellen erneut eine gute Übereinstimmung mit der Referenz aufweisen. Für die höchste untersuchte Konzentration unterschätzen alle vier SQS-Zellen die Bandlücke beträchtlich. In Anbetracht dessen, dass die Erzeugung einer SQS-Zelle mit 216 Atomen auf dem verwendeten Arbeits-PC mit etwa einer Woche der mit Abstand am längsten dauernde

<sup>5</sup>Letztere stimmen ihrerseits mit gemessenen Werten überein.<sup>[9]</sup>

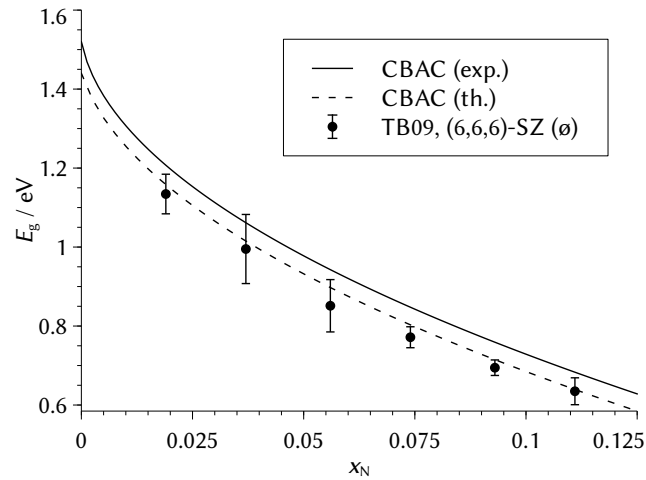


Abbildung 6.19.: Gemittelte Bandlücken für  $\text{Ga}_{216}(\text{N}_x\text{As}_{216-x})$  im Vergleich zu theoretischer und experimentell basierter CBAC-Referenz. Die Fehlerbalken stellen die Streuung der Bandlücken dar. Für die drei niedrigeren Konzentrationen wurden jeweils vier, für die höheren jeweils drei Konfigurationen verwendet.

Schritt war, erscheinen die einfachen Superzellen hier auch der praktikablere Ansatz zu sein.

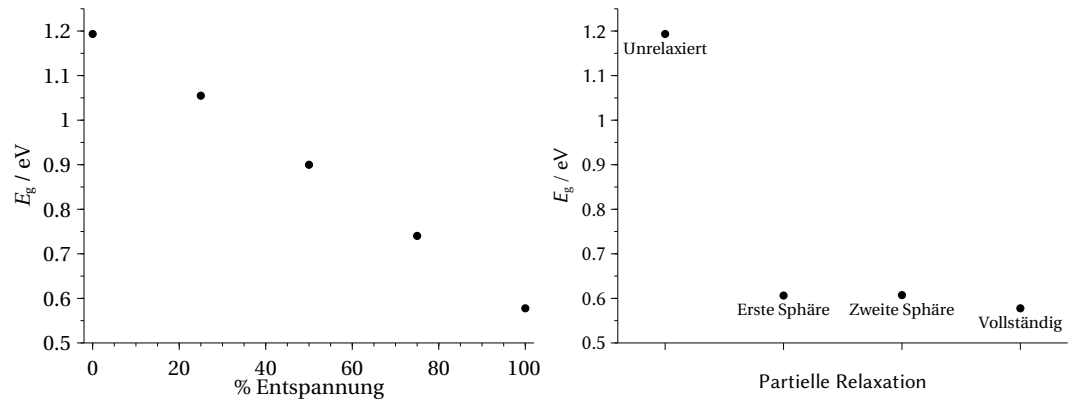
Die gemittelten TB09-Bandlücken für die  $6 \times 6 \times 6$ -Superzellen mit zufälligen Konfigurationen sind in Abbildung 6.19 mit Angabe der Streubreiten und zusätzlichen Konzentrationen, für die es in der kleineren Superzelle keine Entsprechung gibt, dargestellt.<sup>6</sup> Die Streuung der Bandlücken ist konzentrationsabhängig, wobei deren Breite mit zunehmender N-Konzentration tendenziell abnimmt, was darauf zurückgeführt werden kann, dass bei mehreren zu verteilenden Atomen mit verringerter Wahrscheinlichkeit ein einzelnes dominierendes Motiv entsteht.

Schließlich kann die Veränderung der Bandlücke des Wirtsmaterials GaAs durch die Beimischung von GaN in einzelne Beiträge zerlegt werden. Nach Kent und Zunger können drei Beiträge unterschieden werden:<sup>[14]</sup>

1. Die Volumendeformation der Komponenten, die auf die Gitterkonstante der Mischung gebracht werden.
2. Der Ladungsaustausch, der durch die Kombination der Komponenten ohne Relaxation des Gitters zu Stande kommt.
3. Die strukturelle Relaxation, die zur finalen Struktur führt.

Zusätzlich kann in der relaxierten Struktur die Minoritätskomponente wieder durch die Majoritätskomponente ersetzt werden, um die strukturelle Ursache der Bandlückenveränderung getrennt von den elektronischen Beiträgen der Substituenten zu betrachten. Ausgehend von reinem GaAs soll nun die Entwicklung der Bandlücke von  $\text{Ga}_{27}(\text{N}_1\text{As}_{26})$  und der am besten mit der Referenz übereinstimmenden Konfiguration von  $\text{Ga}_{216}(\text{N}_8\text{As}_{208})$  verglichen werden. Die Veränderung des Zellvolumens erhöht die Bandlücke von GaAs. Wird die der Zellgröße entsprechende Anzahl As-Atome durch N ersetzt, wird die Bandlücke von diesem Wert ausgehend reduziert. Für die kleinere Superzelle

<sup>6</sup>Diese hat Eric Fischer im Rahmen einer Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft des GRK berechnet.



(a) Graduelle Entspannung um gegebenen Anteil der Bewegung der Kerne. (b) Partielle Entspannung. Erste Sphäre: nur an N gebundene Ga-Atome, zweite Sphäre: an diese gebundene As-Atom.

Abbildung 6.20.: Entwicklung der Bandlücken von  $\text{Ga}_{27}(\text{N}_1\text{As}_{26})$  bei gradueller und partieller Entspannung der Kernlagen.

ist dieser Effekt um 0.2 eV stärker als für die größere; die stärkere periodische Wechselwirkung zeigt sich bereits an dieser Stelle. Der Relaxationseffekt zeigt diesen Unterschied noch wesentlich deutlicher. Hier wird der Überlapp zwischen den Orbitalen des N-Atoms und der umgebenden Ga-Atome verstärkt, was im Fall der zu kleinen Superzelle die periodische Wechselwirkung wie oben diskutiert verstärkt. Die größere Superzelle erlaubt den von den N-Atomen ausgehenden Zuständen weit genug abzuklingen und vermindert damit die Absenkung der Bandlücke. Dieser Schritt wurde für die kleinere Superzelle etwas detaillierter untersucht. Zwischen der unrelaxierten und der relaxierten Struktur wurden drei Zwischenschritte per linearer Interpolation der Atomlagen erzeugt (mit dem in der *nudged elastic band*-Methode verwendeten Ansatz). Dabei wurde festgestellt, dass die Bandlücke sich linear mit der strukturellen Entspannung ändert. In einem zweiten Verfahren wurden zunächst nur die an das N-Atom gebundenen Ga-Atome relaxiert, was für 97 % der Bandlückenreduktion verantwortlich war. Diese Befunde sind in Abbildung 6.20 dargestellt.

Schließlich führt das Ersetzen der N-Atome der relaxierten Struktur durch As-Atome zu einer Bandlücke, die unter der von GaAs nach der Volumendeformation liegt, dabei über der von unrelaxiertem Ga(NAs). Die rein elektronische Komponente der Bandlückenreduktion ist also stärker als die strukturelle, wobei der kombinierte Effekt größer ist als die Summe der isolierten Beiträge. Die Verwendung einer zu kleinen Superzelle wirkt sich auf alle einzelnen Beiträge aus, was darauf zeigt, dass Zellgrößeneffekte weder rein elektronisch noch rein strukturell sind und Synergieeffekten beider Beiträge ausgesetzt sind.

Um den Übergang zu optischen Berechnungen zu bewältigen, müssen auch Bandstrukturen berechnet werden. Die großen Superzellen erlauben zwar akkurate Bandlücken zu berechnen, sind aufgrund ihrer Größe allerdings auch mit beträchtlichem Rechenaufwand verbunden, so dass Bandstrukturen bisher nicht berechnet werden konnten. Mit den kleineren Superzellen ist dies jedoch möglich. Auch wenn dabei keine quantitativ zu verwertenden Größen erhalten werden können, ist eine qualitative Diskussion der effektiven Bandstrukturen möglich. Die EBS von  $\text{Ga}_{27}(\text{N}_1\text{As}_{26})$  ist in Abbildung 6.21 dargestellt. Im Vergleich zur Bandstruktur von GaAs oder auch Ga(PAs) gibt



Tabelle 6.10.: Aufteilung der Veränderung der Bandlücke von GaAs nach Ga(NAs) für eine  $3 \times 3 \times 3$ - und eine  $6 \times 6 \times 6$ -Superzelle mit 3.7 % N.

Superzelle	GaAs	Vol. <sup>a</sup>	Aus. <sup>b</sup>	Rel. <sup>c</sup>	Str. <sup>d</sup>
$3 \times 3 \times 3$	1.44	1.61	1.19	0.58	1.39
$6 \times 6 \times 6$			1.39	1.06	1.51

<sup>a</sup> Volumendeformation

<sup>b</sup> Ladungsaustausch

<sup>c</sup> Relaxation

<sup>d</sup> Struktureller Effekt (GaAs in Ga(NAs)-Struktur)

es keine signifikanten Änderungen an den Valenzbändern. Das unterste Leitungsband kommt im Vergleich zu diesen anderen Systemen hinzu und hat am  $\Gamma$ -Punkt ein spektrales Gewicht von etwa eins, das mit zunehmender Entfernung rasch abnimmt. Der Verlauf dieses Bandes zeigt eine eher rudimentäre Übereinstimmung mit dem CBAC-Modell. Zwar flacht das Band ab, läuft dabei allerdings nicht gegen ein konstantes Niveau wie vom CBAC-Modell angenommen und weist zusätzliche lokale Minima auf (die auch auf die Entfaltung zurückgeführt werden könnten). Während also die Bandlücken des CBAC-Modells in den atomistischen Berechnungen wiederzufinden sind, gilt dies für den Verlauf der Bandstruktur als ganzes nur bedingt. Dies zeigt eine mögliche Grenze des CBAC-Modells im Vergleich zu DFT-Bandstrukturen auf. Die stark vereinfachende Annahme eines konstanten N-Niveaus findet sich nicht in letzteren wieder und kann insbesondere für Zellen mit verschiedenen Anordnungen von N-Atomen nicht vorausgesetzt werden. Da dieses Band insgesamt ein eher niedriges spektrales Gewicht zeigt, ist die automatisierte Reduktion auf eine verwertbare Bandstruktur mit dem gegenwärtigen Ansatz nicht möglich.

Außerdem wurden Dipolmatrizelemente berechnet, um zu prüfen, ob das durch die N-Beimischung hervorgerufenen Leitungsband optisch aktiv ist. Dabei zeigte sich, dass dieses Band die nächsthöheren Bänder in der Größe des Dipolmatrizelements übertrifft und daher stärker optisch aktiv sein sollte als diese. Da hieraus alleine kein weiterer Erkenntnisgewinn zu erwarten ist, sollen diese Größen nicht weiter diskutiert werden.

Zusammenfassend ist es mit der Verwendung geeigneter Superzellen und des TB09-Funktional möglich, auch für verdünnte Nitride akkurate Bandlücken zu berechnen. Die Berechnung und Auswertung von Bandstrukturen wird allerdings durch die Größe der benötigten Zellen und das niedrige spektrale Gewicht des Leitungsbandes deutlich erschwert.

### 6.4.3. Erweiterung auf das quaternäre Materialsystem Ga(NAsP)

Auch wenn das eigentlich im Fokus stehende System Ga(NAsP) neben der Entwicklung der Anpassungsroutine und der Lösung der Bandlückenproblematik verdünnter Nitride in den Hintergrund getreten ist, soll an dieser Stelle eine qualitative Diskussion als Ausblick dienen. Dazu werden effektive Bandstrukturen von Ga(NAsP)- $3 \times 3 \times 3$ -Zellen unterschiedlicher Zusammensetzung herangezogen, die in der  $a,b$ -Ebene an die Gitterkonstante von Si angepasst und in  $c$ -Richtung relaxiert wurden. Die Bandstrukturen sind in den Abbildungen 6.22 bis 6.27 gezeigt. Da die Zellen

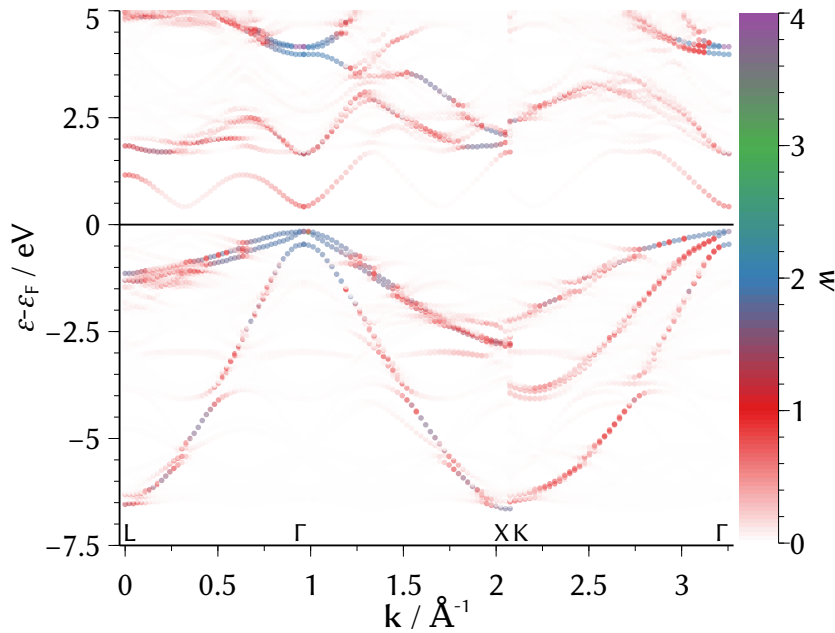


Abbildung 6.21.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{N}_1\text{As}_{26})$ .

epitaktische Strukturen simulieren, sind die hh- und lh-Niveaus am  $\Gamma$ -Punkt aufgespalten. Die Valenzbänder haben in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes ein hohes spektrales Gewicht, während das N-bedingte niedrigste Leitungsband wie bei den verdünnten Nitriden auch ein niedrigeres spektrales Gewicht hat. Mit größerer Anzahl an Gastatomen (N und P) wird die Translationssymmetrie immer weiter gebrochen und die Verschmierung der Bänder nimmt zu, insbesondere vom Zentrum der Brillouin-Zone entfernt. Dies wird die Bestimmung von  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parametern für höhere N- und P-Konzentrationen erschweren, aus den gleichen Gründen wie bei den verdünnten Nitriden alleine. Ebenfalls wird es notwendig sein, für quantitative Studien auf größere Superzellen zurückzugreifen, mit dem damit verbundenen, Bandstrukturrechnungen erschwerenden Aufwand.

#### 6.4.4. Untersuchungen zum Materialsystem Ga(BiAs)

Neben Substitutionen mit den leichteren Gruppe 15-Elementen wurden auch einige Rechnungen zum schweren Ga(BiAs) durchgeführt, das insbesondere aufgrund der Erreichbarkeit von Emissionswellenlängen im Telekommunikationsbereich sowie seiner höheren Spin-Bahn-Aufspaltung und der damit einhergehenden Möglichkeit zur Vermeidung von Auger-Verlusten von Interesse ist. Wesentliche Untersuchungen zu den Bandlücken dieser Verbindungen wurden von Lars Bannow (AG Koch) durchgeführt, der auch die im Folgenden verwendeten Superzellen konstruiert hat. Dabei stellte sich heraus, dass die Abhängigkeit der Bandlücken von der Konzentration dann mit dem gemessenen Verlauf übereinstimmte, wenn in den Rechnungen Superzellen mit Bi-Clustern verwendet wurden, während stärker dispergierte Konfigurationen einen anderen Verlauf lieferten – die Bandlücke einer geclusterten Zelle war kleiner als die einer mit verteilten Bi-Atomen gleicher Konzentration. Bei der Auswertung von STEM-Untersuchungen durch Nikolai Knaub (AG Volz)

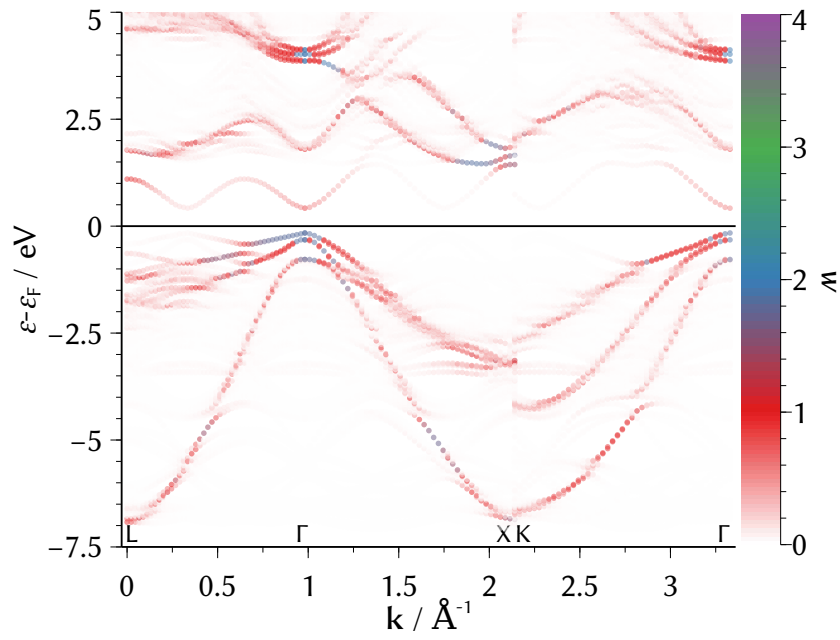


Abbildung 6.22.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{N}_1\text{As}_{23}\text{P}_3)$  auf Si.

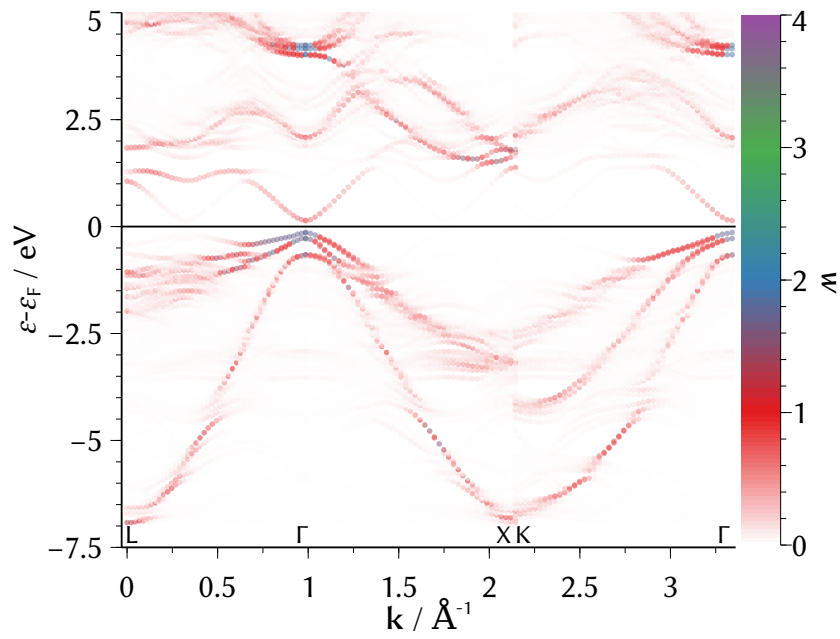


Abbildung 6.23.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{N}_2\text{As}_{22}\text{P}_3)$  auf Si.

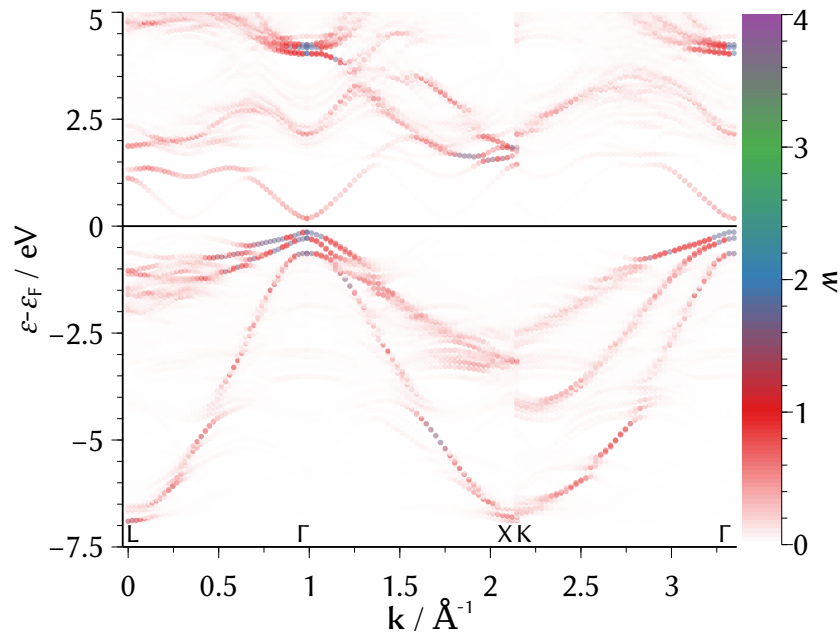


Abbildung 6.24.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{N}_2\text{As}_{20}\text{P}_5)$  auf Si.

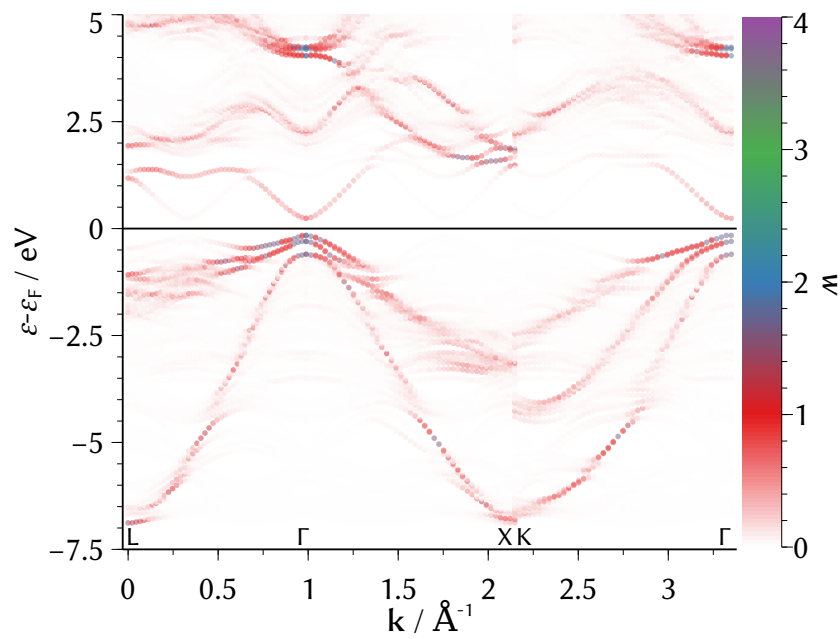


Abbildung 6.25.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{N}_2\text{As}_{18}\text{P}_7)$  auf Si.

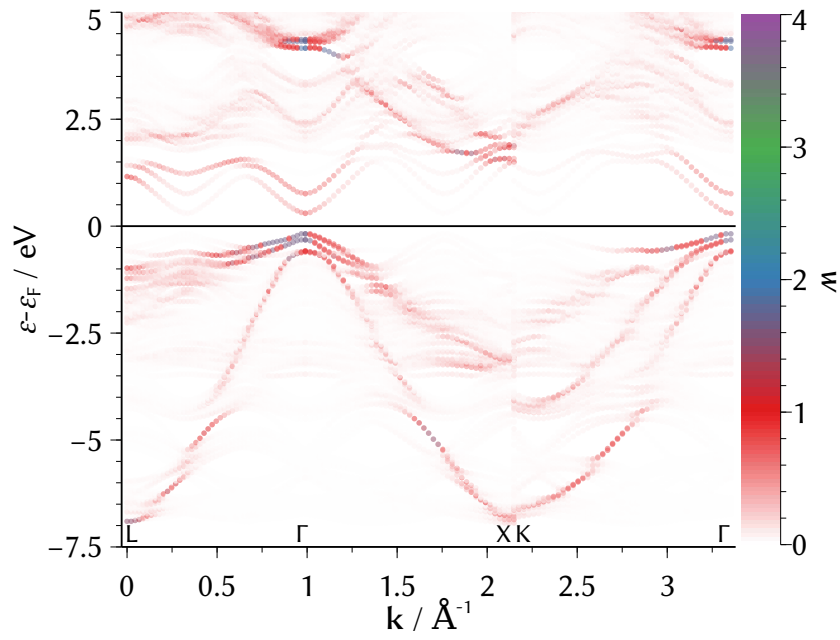


Abbildung 6.26.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{N}_3\text{As}_{21}\text{P}_3)$  auf Si.

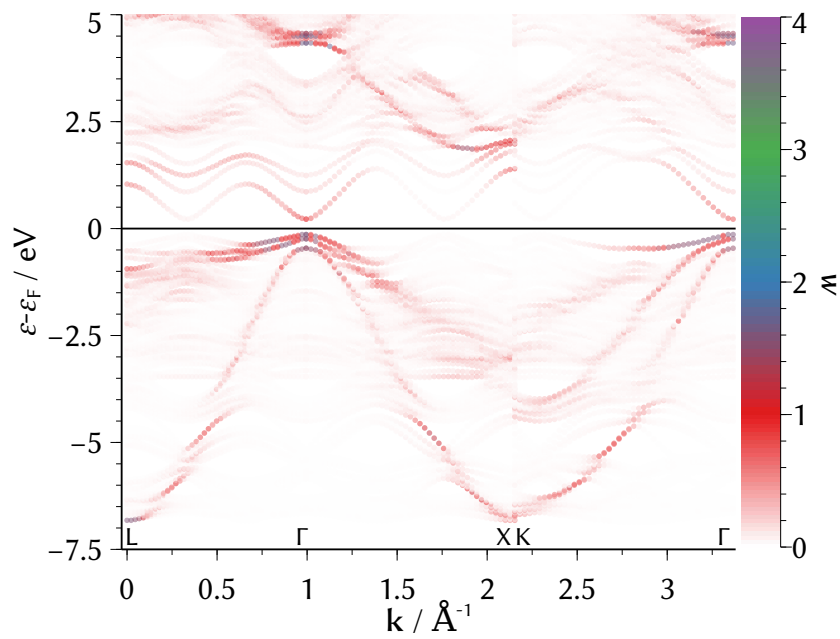


Abbildung 6.27.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{N}_4\text{As}_{20}\text{P}_3)$  auf Si.

wurden diese Befunde weiter verstärkt. Im Folgenden werden zwei Beiträge zu diesem Thema präsentiert: zum einen die Untersuchung von partiellen Ladungsdichten der von Bi-Gastatomen beeinflussten Valenzzustände, in Analogie zu den verdünnten Nitriden und den Beobachtungen von Virkkala *et al.*<sup>[15]</sup> Diese sind gemeinsam mit den Beobachtungen über die Entwicklung der Bandlücken mit der Bi-Konzentration Bestandteil einer umfangreicheren theoretischen Studie zu verdünnten Bismiden.<sup>[5]</sup> Zum anderen wurden dispergierte und geclusterte Anordnungen einer COHP-Analyse unterzogen, um Rückschlüsse auf deren relative Stabilität zu ziehen.<sup>7</sup>

Es wurden  $4 \times 4 \times 4$ -Superzellen mit zwei, drei und vier Bi-Atomen verwendet. Für jede Konzentration sollen eine dispergierte und eine geclusterte Konfiguration diskutiert werden. Die Strukturen und partiellen Ladungsdichten des hh-Bandes, welches repräsentativ für die oberen Valenzbänder ist (hh, lh, so), sind in Abbildung 6.28 gezeigt. Für die verteilten Anordnungen sind die partiellen Ladungsdichten weiter ausgedehnt als für die konzentrierteren Anordnungen. Durch die Wechselwirkung der atomaren Zustände benachbarter Bi-Atome, welche die Lage der Valenzbänder bestimmen, kommt es zu einer Verkleinerung der Bandlücke, da die resultierenden Kristallorbitale aufspalten.

Für diese Anordnungen wurden ICOHP-Werte berechnet und über äquivalente Bindungen gemittelt, um einen Eindruck über eine mögliche Bevorzugung von Bi-Clustern gegenüber verteilten Anordnungen zu beurteilen. Die Resultate sind in Abbildung 6.29 an schematischen Darstellungen der jeweiligen Anordnungen aufgeführt. Den Rahmen bilden die binären Systeme mit  $-3.892$  eV pro Bindung für GaBi und  $-4.508$  eV pro Bindung für GaAs. Die Bindungsstärke der Ga-Bi-Bindungen isolierter Bi-Atome nimmt mit steigender Bi-Konzentration zu. Für die Bi-Paar-Anordnung sind drei Ga-Bi-Bindungen zu unterscheiden: die Bindungen zum verbrückenden Ga-Atom, die Bindungen zu den Ga-Atomen entlang der Zickzack-Linie am Rand des Paares und die Bindungen zu den Ga-Atomen neben dieser. Letztere ist die schwächste Bindung im Paar mit der gleichen Stärke wie die isolierten Ga-Bi-Bindungen. Die verbrückende Bindung ist geringfügig stärker, während die nach außen gerichteten Bindungen auf der Zickzack-Linie mit  $-4.492$  eV pro Bindung am stärksten sind. Auch bei der  $\text{Bi}_3$ -Cluster-Anordnung, bei der drei Bi-Atome an ein Ga-Atom gebunden sind, lassen sich drei Arten Ga-Bi-Bindungen unterscheiden: die Bindungen zum gemeinsamen Ga-Atom, zu den äußeren Ga-Atomen auf den Zickzack-Linien und wiederum die abseits dieser Richtung liegenden Bindungen. Die beiden erstgenannten sind ungefähr gleich stark und stärker als isolierte Ga-Bi-Bindungen. Die Bindungen abseits der Zickzack-Linien sind in ihrer Stärke mit den isolierten Bindungen vergleichbar. Im Fall der tetraedrischen  $\text{Bi}_4$ -Konfiguration sind die außerhalb des Tetraeders liegenden Ga-Bi-Bindungen mit den in anderen Clustern auf den Zickzack-Linien liegenden äußeren Bindungen vergleichbar, während die inneren Ga-Bi-Bindungen mit  $-4.554$  eV pro Bindung sogar stärker sind als die Ga-As-Bindungen in GaAs.

Die Unterschiede zwischen den ICOHP-Werten sind in absoluten Zahlen klein, geben jedoch eine Tendenz wieder. Während diese Ergebnisse keinen eindeutigen Beleg für eine Bevorzugung von Clustern gegenüber verteilten Bi-Atomen in Ga(AsBi) liefern, stellen sie doch zumindest eine plausible Erklärung dar.

<sup>7</sup>Die Totalenergiedifferenzen zwischen den Strukturen sind zu klein und in Anbetracht der Nichtgleichgewichtsbedingungen beim Wachstum auch nur von begrenzter Aussagekraft.

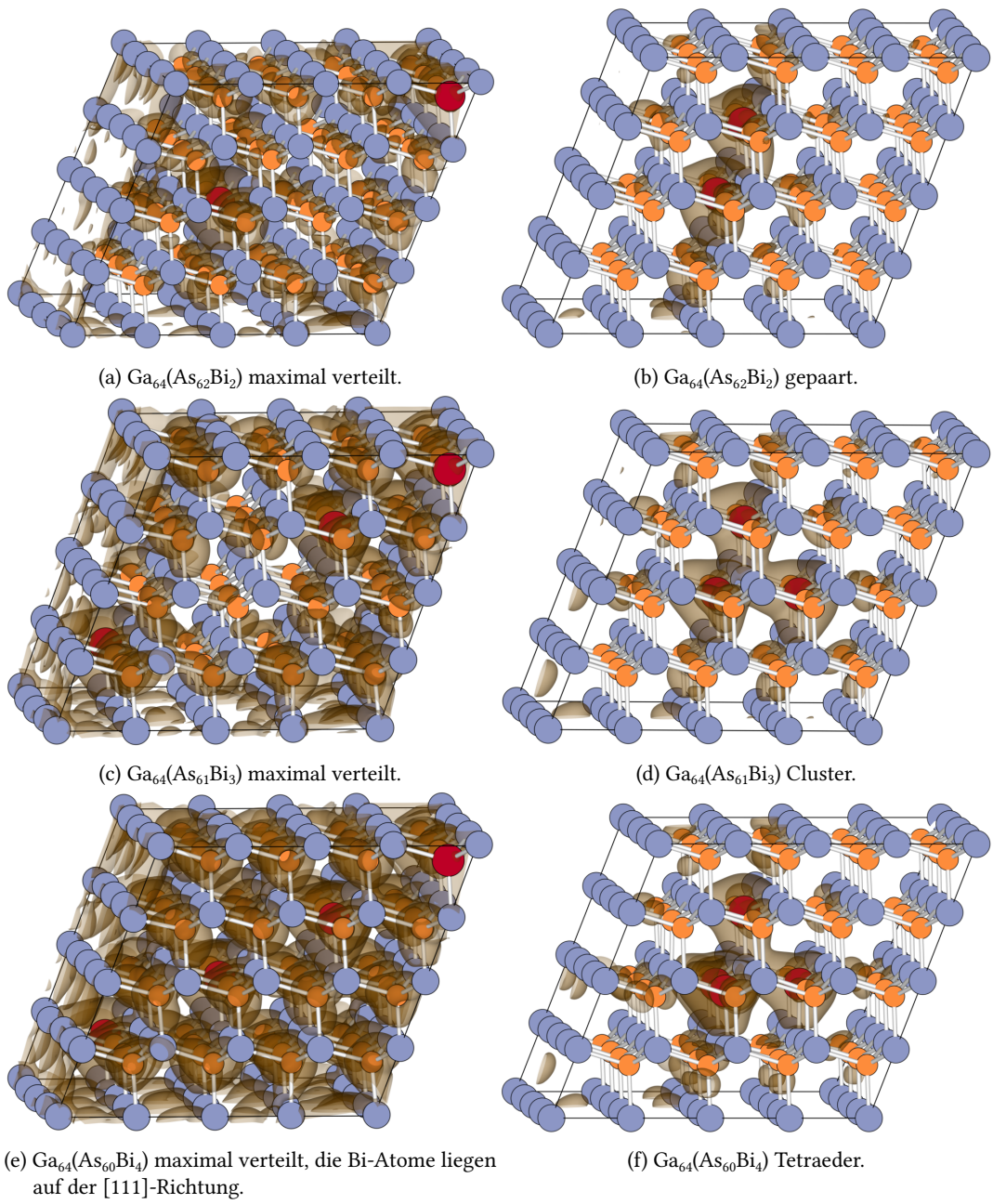


Abbildung 6.28.: Ga(AsBi)-Supercellen und partielle Ladungsdichten des hh-Bandes.



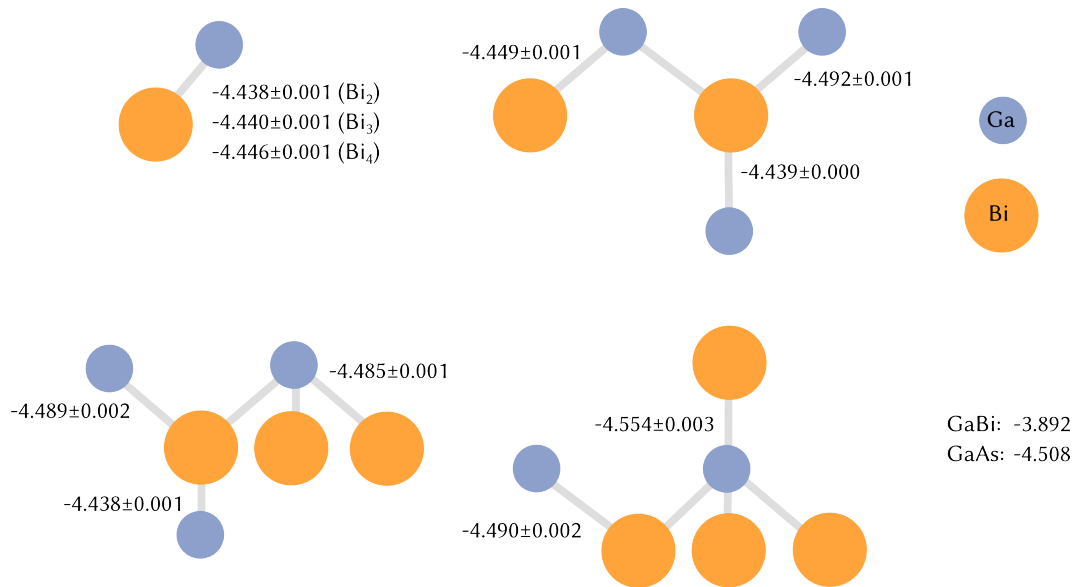


Abbildung 6.29.: ICOHP-Werte in Ga(AsBi) gemittelt über äquivalente Bindungen in eV/Bindung.

## 6.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden anhand der binären Halbleiter diverse Funktionale auf ihre Eignung zur Berechnung von Bandstrukturen gemischter 13/15-Halbleiter untersucht und das TB09-Funktional aufgrund seiner Genauigkeit im Vergleich zum Experiment ausgewählt. Anschließend wurde ein Verfahren entwickelt, um  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter aus berechneten Bandstrukturen zu extrahieren. Dazu werden effektive Bandstrukturen von Superszellen durch eine gewichtete Mittelung über verschmierte Bänder auf eine reduzierte Bandstruktur zurückgeführt und die  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bänder durch Variation der Parameter an diese angenähert. Während erste Tests an GaAs vielversprechend waren, gab es bei der Anwendung auf Ga(PAs) keinen klaren Trend in der Entwicklung der Parameter. Versuche, diese Parameter für Quantenfilme anzupassen, führten zudem zu einem zu starken Abknicken des berechneten Leitungsbandes; da die Parameter trotz einiger Schwankungen konsistent sind, scheint dies jedoch eher auf die Bandstruktur an sich als auf die Routine zurückzuführen zu sein.

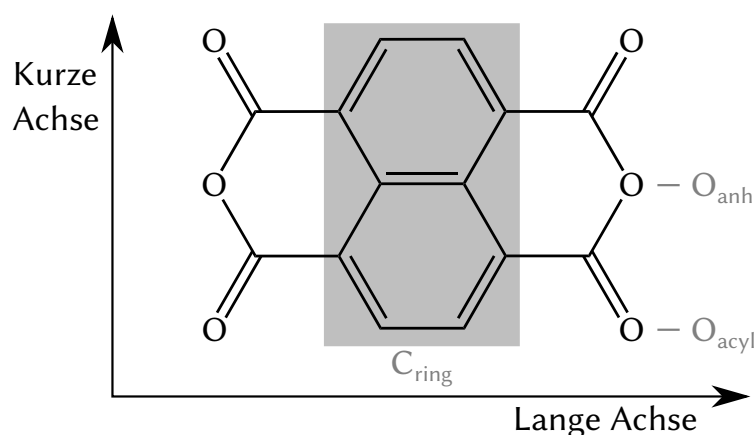
Die lange bekannte Problematik, dass verdünnte Nitride mit zu kleinen Bandlücken berechnet werden, konnte durch Anwendung des TB09-Functionals auf  $6 \times 6 \times 6$ -Superszellen gelöst werden. Damit ist auch Ga(NAsP) einer theoretischen Betrachtung zugänglich, wobei der hohe Rechenaufwand der großen Superszellen eine gewisse Hürde darstellt. Schließlich konnte durch eine COHP-Studie ein Erklärungsansatz für die durch kombinierte theoretische und experimentelle Beobachtungen gestützte Annahme zur Clusterbildung in verdünnten Bismiden gefunden werden.



## 7. Schwingungseigenschaften organischer Halbleiter auf Metalloberflächen – Das Beispiel NTCDA auf Ag(111)

Das Molekül Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-dianhydrid (NTCDA) wird hier als Modellsystem eines organischen Halbleiters benutzt, um einige Charakteristika der Adsorption auf einer Ag(111)-Oberfläche zu untersuchen. Im Verbund mit in der Gruppe Jakob gemessenen IR-Spektren sollen so Informationen über die Adsorptionsstelle bei niedriger Bedeckung gewonnen werden. Als Beispiel für das Auftreten von dynamischem Ladungsübertrag über Grenzflächen (*interfacial dynamical charge transfer*, IDCT), durch den eigentlich IR-inaktive Schwingungsmoden sichtbar werden, wird an diesem System die erste literaturbekannte *ab initio*-Studie zu diesem seit den frühen 1980er Jahren bekannten Effekt durchgeführt.

Das NTCDA-Molekül ist in Schema 1 dargestellt. Zur späteren Zuordnung werden die C-Atome des Naphthalin-Kerns als  $C_{\text{ring}}$  gesondert hervorgehoben und die O-Atome in Acyl- ( $O_{\text{acyl}}$ ) und Anhydrid-O-Atome ( $O_{\text{anh}}$ ) unterteilt. NTCDA ist als freies Molekül planar und hat  $D_{2h}$ -Symmetrie, als Adsorbat auf einem Ag-Substrat ist es gebogen und seine Symmetrie gebrochen. Das  $\pi$ -Elektronensystem und die Acylgruppen eignen sich zur Wechselwirkung mit dem Substrat. Aus UPS- und NEXAFS-Untersuchungen ist bekannt, dass das LUMO des NTCDA-Moleküls Elektronendichte des Ag-Substrats aufnimmt.<sup>[51]</sup>



Schema 1: Darstellung des NTCDA-Moleküls mit Benennung ausgewiesener Atomgruppen.

Die Bindungsverhältnisse zur Oberfläche, das partielle Füllen des LUMOs und das daraus resultierende Auftreten von IDCT werden im Folgenden untersucht. Die wesentlichen Ergebnisse zur Untersuchung der Adsorption und des IDCT wurden bereits publiziert.<sup>[55,56]</sup>

## 7.1. Methodik

Die Berechnungen wurden mit VASP 5.2.12<sup>[91–94]</sup> mit PBE<sup>[95,96]</sup>-D3<sup>[84,85]</sup>/PAW<sup>[82,83]</sup> durchgeführt, wobei die ebene Wellen-Basis bis 350 eV aufgebaut und eine Dipolkorrektur verwendet wurde. Für die Adsorptionsstudien wurde eine  $(4 \times 4)$ -Superzelle der Ag(111)-Oberfläche verwendet. Der  $k$ -Raum dieser Zelle wurde mit einem  $\Gamma$ -zentrierten Monkhorst-Pack-Gitter mit einem  $(3, 3, 1)$ -Gitter abgetastet.<sup>[62]</sup> Elektronische Energien wurden bis  $1 \times 10^{-5}$  eV, Kräfte bis  $1 \times 10^{-2}$  eV  $\text{\AA}^{-1}$  konvergiert. Der Gitterparameter von Ag wurde mit einem  $\Gamma$ -zentrierten  $(25, 25, 25)$ -Monkhorst-Pack-Gitter zu  $a = 4.073$   $\text{\AA}$  bestimmt. IR-Spektren wurden mit einem dynamischen Dipolansatz und Dichtefunktional-Störungstheorie (DFPT)<sup>[108]</sup> berechnet, wobei nur Dipolkomponenten senkrecht zur Oberfläche berücksichtigt wurden, um die Auswahlregeln für IR-Spektroskopie auf Metalloberflächen zu erhalten. Die berechneten IR-Spektren wurden mit einer Lorentz-Verbreiterung von  $5 \text{ cm}^{-1}$  versehen.

Für DOS-Untersuchungen wurde mit LOBSTER 2.0.0 auf eine lokale Basis projiziert und eine Projektion auf einzelne Orbitalbeiträge vorgenommen.<sup>[89,90,102]</sup> Die Bestimmung von AIM-Ladungen erfolgte mit einem Gitter-basierten Algorithmus der Henkelmann-Gruppe,<sup>[109]</sup> während NPA-Ladungen über die Projektion auf eine def2-TZVPP-Basis mit dem Code der Schmidt-Gruppe bestimmt wurden.<sup>[88]</sup>

## 7.2. Adsorptionsstrukturen

Da Bedeckungen unterhalb einer Monolage untersucht werden sollten, wurden anstatt der experimentell beobachteten kompakten Packungen von NTCDAs auf Ag(111) isolierte Moleküle angenähert. Dazu wurde jeweils ein Molekül in einer Ag(111) $(4 \times 4)$ -Oberflächenzelle platziert, so dass stets eine Reihe Ag-Atome die Adsorbatmoleküle trennte. Damit wurde die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen unterdrückt. Es blieben vier wahrscheinliche Strukturen an zwei Positionen zu untersuchen. Der Schwerpunkt des NTCDAs-Moleküls (die zentrale Bindung) wurde über der zwischen zwei Ag-Atomen (*bridge*) und direkt über einem Ag-Atom (*top*) platziert, wobei jeweils die lange (*bridge*<sub>1</sub>, *top*<sub>1</sub>) als auch die kurze (*bridge*<sub>2</sub>, *top*<sub>2</sub>) Molekülachse entlang der Ag[110]-Reihen orientiert wurde. Die vier Adsorptionsmodi sind mit den entsprechenden Adsorptionsenergien in Abbildung 7.1 dargestellt.

Die berechneten Adsorptionsenergien zeigen, dass die *bridge*<sub>1</sub>-Struktur mit  $202 \text{ kJ mol}^{-1}$  die stabilste der untersuchten Strukturen darstellt, wobei die *top*<sub>1</sub>-Struktur mit  $196 \text{ kJ mol}^{-1}$  nur geringfügig weniger stabil ist. Die beiden Strukturen mit der kurzen Achse entlang der Ag-Reihen binden etwa  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  schwächer, unterscheiden sich aber nur geringfügig in ihrer Energie. Damit lässt sich feststellen, dass die Ausrichtung des adsorbierten NTCDAs einen größeren Einfluss auf die Adsorptionenergie ausübt als die Lage des Molekülschwerpunkts. Eine Aufteilung der Adsorptionsenergien in elektronische und dispersive Beiträge zeigt, dass der elektronische Anteil abstoßend ist, aber von der Dispersionsenergie deutlich überkompensiert wird.

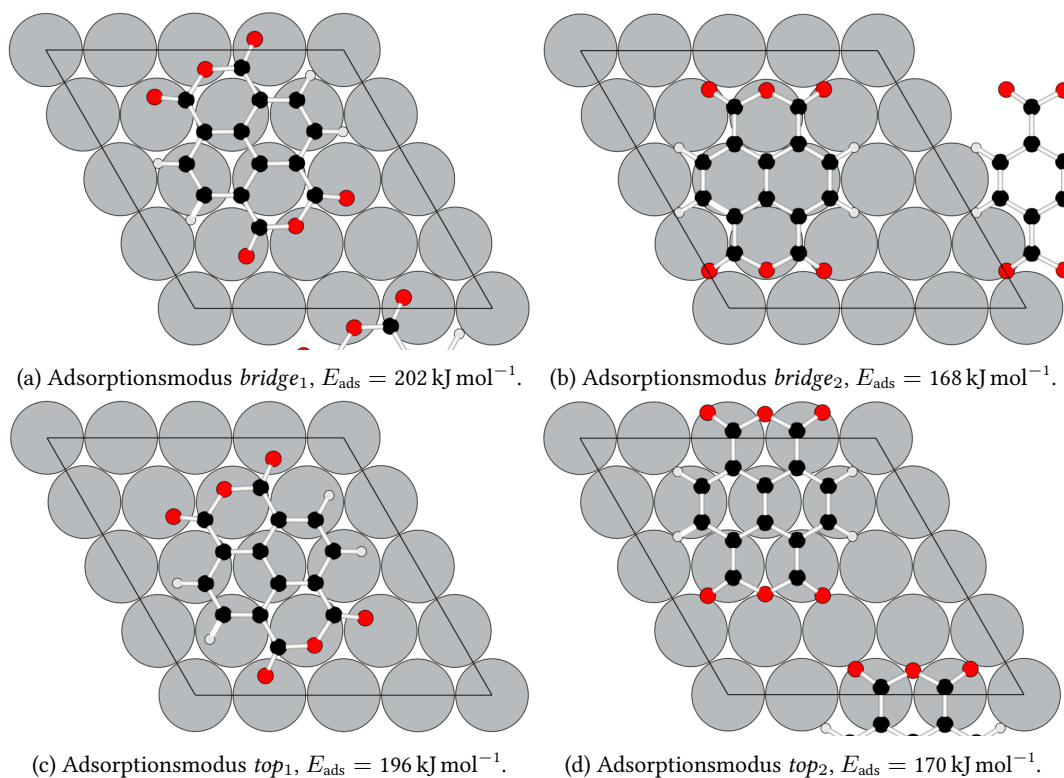


Abbildung 7.1.: Adsorptionsplätze von NTCDA auf Ag(111) mit den entsprechenden Adsorptionsenergien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Die Bezeichnung der Adsorptionsstruktur bezieht sich auf den Schwerpunkt des Moleküls an der zentralen C–C-Bindung.

Eine Analyse der stabileren Adsorptionsmodi zeigt einerseits eine starke Krümmung des Adsorbats und andererseits eine signifikante Korrugation des Substrats. Entlang der ausgezeichneten Molekülachsen betrachtet (Abbildung 7.2), ist leicht zu erkennen, dass die Acyl-O-Atome deutlich zur Oberfläche hin gebeugt sind. In geringerem Maße ist der Kern des Adsorbats verformt, wobei hier die zentrale  $\text{C}_2$ -Einheit relativ zum Rest des Moleküls angehoben ist, während die  $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ -Einheiten am Rand relativ nach unten weisen. Ein Vergleich der vertikalen Abstände zum Substrat für die *bridge*<sub>1</sub>- und *top*<sub>1</sub>-Struktur miteinander und mit NIXSW-Daten<sup>[49]</sup> ist in Tabelle 7.1 aufgestellt. Dabei wurde die gemittelte Lage für die in Schema 1 designierten Atomgruppen mit der gemittelten Lage der Oberflächenatome verglichen. Die Beugung des als freies Molekül planaren Adsorbats, insbesondere die starke Absenkung der Acyl-O-Atome, deutet auf eine gerichtete Wechselwirkung hin.

Auch die Bindungslängen im Molekül ändern sich nach der Adsorption, wie in Abbildung 7.3 für den *bridge*<sub>1</sub>-Adsorptionsmodus dargestellt. Hier zeigt sich eine Dehnung von Bindungen, für die das LUMO antibindend ist, und eine Verkürzung von Bindungen, an denen das LUMO bindende Komponenten hat. Eine deutliche Verlängerung zeigt sich etwa an den  $\text{C}=\text{O}_{\text{acyl}}$ -Bindungen. Wenngleich eine Änderung der Bindungslänge nicht zwangsläufig direkte Schlüsse auf eine Änderung der Bindungsstärke zulässt, deuten diese Befunde auf eine zumindest anteilige Füllung des LUMO

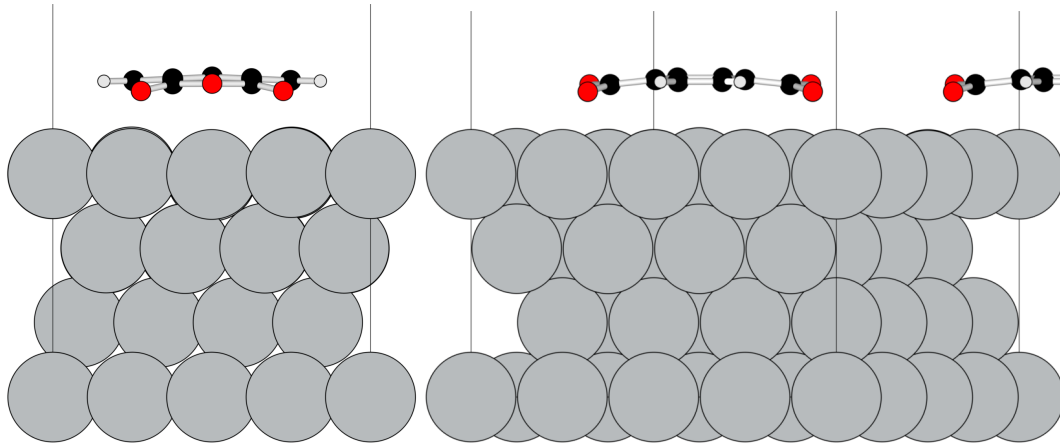


Abbildung 7.2.: Vorder- und Seitenansicht des in der *bridge*<sub>1</sub>-Struktur adsorbierten NTCDAs. Andere Strukturen zeigen eine ähnliche Deformation.

Tabelle 7.1.: Vertikale Abstände zwischen gemittelten Atomlagen in Å. Die Benennung von Atomgruppen folgt Schema 1. Die Referenzlage entspricht einer nichtrelaxierten Ag-Oberflächenlage, damit unmittelbar mit NIXSW-Werten verglichen werden kann.

Abstand	<i>bridge</i> <sub>1</sub>	<i>top</i> <sub>1</sub>	NIXSW <sup>[49]</sup>
O <sub>acyl</sub> –Ag	2.577 ± 0.004	2.622 ± 0.003	2.747 ± 0.025
O <sub>anh</sub> –Ag	2.806 ± 0.001	2.798 ± 0.001	3.004 ± 0.015
C <sub>alle</sub> –Ag <sup>a</sup>	2.905 ± 0.145	2.890 ± 0.090	2.997 ± 0.016
C <sub>ring</sub> –Ag	2.946 ± 0.068	2.925 ± 0.051	
O <sub>acyl</sub> –C <sub>ring</sub>	–0.369 ± 0.070	–0.307 ± 0.052	–0.25 ± 0.03
O <sub>anh</sub> –C <sub>ring</sub>	–0.140 ± 0.068	–0.134 ± 0.051	0 <sup>b</sup>
O <sub>anh</sub> –O <sub>acyl</sub>	0.230 ± 0.004	0.173 ± 0.005	0.26 ± 0.04
δz <sub>OF</sub> <sup>c</sup>	0.134	0.208	
δz <sub>SubOF</sub> <sup>d</sup>	0.025	0.076	

<sup>a</sup> Mittelung über alle C-Atome.

<sup>b</sup> Kleiner als Messgenauigkeit.

<sup>c</sup> Korrugation der Ag-Oberflächenatome.

<sup>d</sup> Korrugation der Ag-Lage unterhalb der Oberfläche.

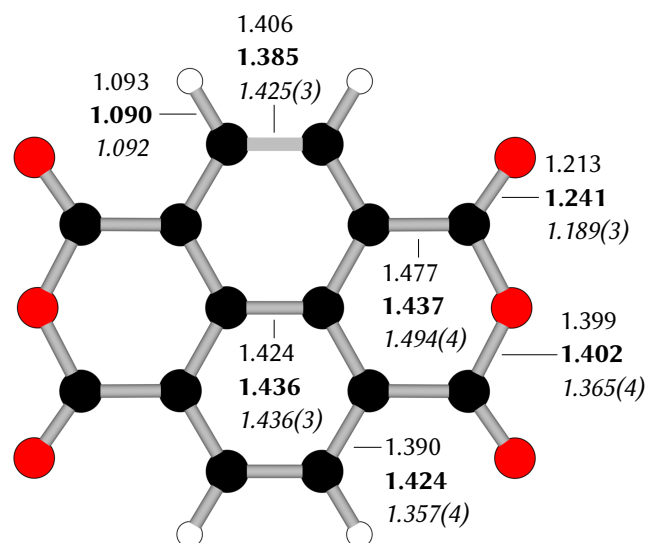


Abbildung 7.3.: Bindungsabstände in Å im freien (PBE-D3/PAW) und **adsorbierten** (PBE-D3/PAW) NTCDA-Molekül mit *experimentellen* Abständen<sup>[110]</sup> zum Vergleich.

durch die Adsorption auf der Ag-Oberfläche an, die über die Acyl-O-Atome zu Stande kommt. Auch die signifikante Korrugation der Ag-Oberfläche zeigt einen signifikanten kovalenten Bindungseffekt an, welcher spezifische Ag-Atome aus ihrer Oberflächenlage auslenkt.

Das aufgrund der atomaren Struktur aufgestellte Bindungsmodell lässt sich durch eine Untersuchung der elektronischen Struktur verifizieren. Die partielle Zustandsdichte des Adsorbats zeigt ein ausgeprägtes Signal, dass von der Fermi-Energie gekreuzt wird. Die partielle Ladungsdichte des Zustandes bei der entsprechenden Energie entspricht der des Molekül-LUMOs. Dieses wird also bei der Adsorption teilweise gefüllt, wodurch das  $\pi$ -Elektronensystem im Molekül geschwächt wird.

### 7.3. Berechnete IR-Spektren

Zum Vergleich mit in der Arbeitsgruppe Jakob gemessenen IR-Absorptionsspektren von NTCDA/Ag(111) wurden die IR-Spektren des freien Moleküls und der untersuchten Adsorptionsmodi berechnet. Die Spektren sind zum Vergleich in Abbildung 7.5 dargestellt. Die gemessenen und berechneten Spektren stimmen in Bezug auf die Frequenzen, bei denen aktive Moden auftreten, gut überein. Bei den Intensitäten ist die Übereinstimmung für größere Wellenzahlen besser als für kleinere. Insgesamt lässt der Vergleich den Schluss zu, dass die Charakteristika des IR-Spektrums in der Berechnung gut wiedergegeben werden.

Zum Vergleich zwischen den Spektren des freien und adsorbierten NTCDA-Moleküls und zur weiteren Interpretation der Schwingungseigenschaften werden die Schwingungsmoden einander durch Inspektion der jeweiligen Schwingung zugeordnet. Als Klassifizierungshilfe werden die Symmetrien der Moden anhand der  $D_{2h}$ -Symmetrie des freien Moleküls eingeordnet, auch wenn die Symmetrie des Adsorbats durch die Verkrümmung in erster Näherung auf  $C_{2v}$  reduziert ist. Besonders herauszustellen ist, dass alle C=O-Schwingungsmoden deutlich – um  $141\text{ cm}^{-1}$  bis

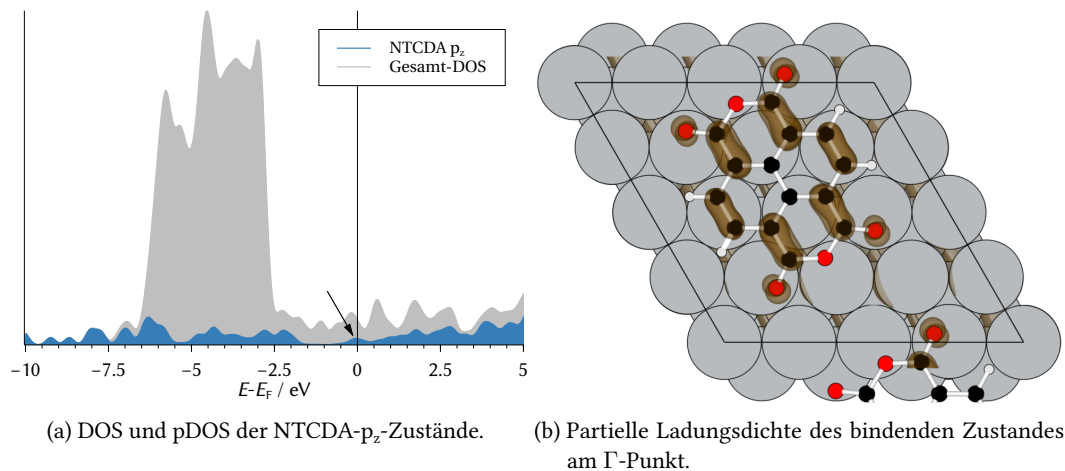


Abbildung 7.4.: Zustandsdichte von NTCDA/Ag(111) und partielle Ladungsdichte des bindenden Zustandes. Die Lage des dargestellten Zustandes ist in der DOS markiert.

$174 \text{ cm}^{-1}$  – zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Dies entspricht einer Schwächung dieser Bindung und bestätigt weiter die in Abschnitt 7.2 beschriebenen Bindungseigenschaften. Ein weiterer wesentlicher Aspekt ist auf die veränderte Symmetrie und die Adsorption auf die Metalloberfläche zurückzuführen, was sich darin äußert, dass im freien Molekül und im Adsorbat zum Teil andere Moden IR-aktiv sind.

Einander entsprechende Schwingungsmoden sind für die verschiedenen Adsorptionsmodi über kleine Frequenzbereiche gestreut – über  $17 \text{ cm}^{-1}$  bis  $30 \text{ cm}^{-1}$  für die Schwingungen der Carbonylgruppen, bis zu  $15 \text{ cm}^{-1}$  für alle anderen Moden. Die frustrierte Rotation, welche die *bridge*<sub>2</sub>-Struktur in *bridge*<sub>1</sub> überführt, ist eine imaginäre Mode für erstere, womit diese als Übergangszustand zwischen rotationssymmetrischen *bridge*<sub>1</sub>-Modi identifiziert ist. Gleiches gilt für die entsprechenden *top*-Modi. Damit ist es unwahrscheinlich, dass diese beiden instabilen Modi experimentell beobachtbar sind. Die beiden stabilen Adsorptionsstrukturen sind über eine (frustrierte) Translation niedriger Energie ineinander überführbar. Da der entsprechende Übergangszustand hier nicht berechnet wurde, kann über die Mobilität der adsorbierten Moleküle bei einer hinreichend niedrig bedeckten Oberfläche keine Aussage getroffen werden. Prinzipiell können aber beide Strukturen nebeneinander vorliegen, solange keine Packungseffekte eine spezielle Struktur erzwingen. Damit kann angenommen werden, dass experimentell gemessene Schwingungsbanden dadurch entsprechend verbreitert werden.

## 7.4. Kopplung zwischen Adsorbatschwingungen und Ladungsübertrag

Bei dem Prozess des IDCT handelt es sich um einen dynamischen nicht-adiabatischen Prozess. Eine dynamische Simulation jenseits der Born-Oppenheimer-Näherung wäre mit hohem Aufwand verbunden. Um dies zu vermeiden, wurde stattdessen die *bridge 1*-Struktur entlang ausgewählter Normalmoden in beide Richtungen ausgelenkt. Dazu wurden die Auslenkungen aus der eigentlichen Frequenzrechnung zu 20 % ausgeführt. Von den ausgelenkten Strukturen wurden die Dipolmomente,

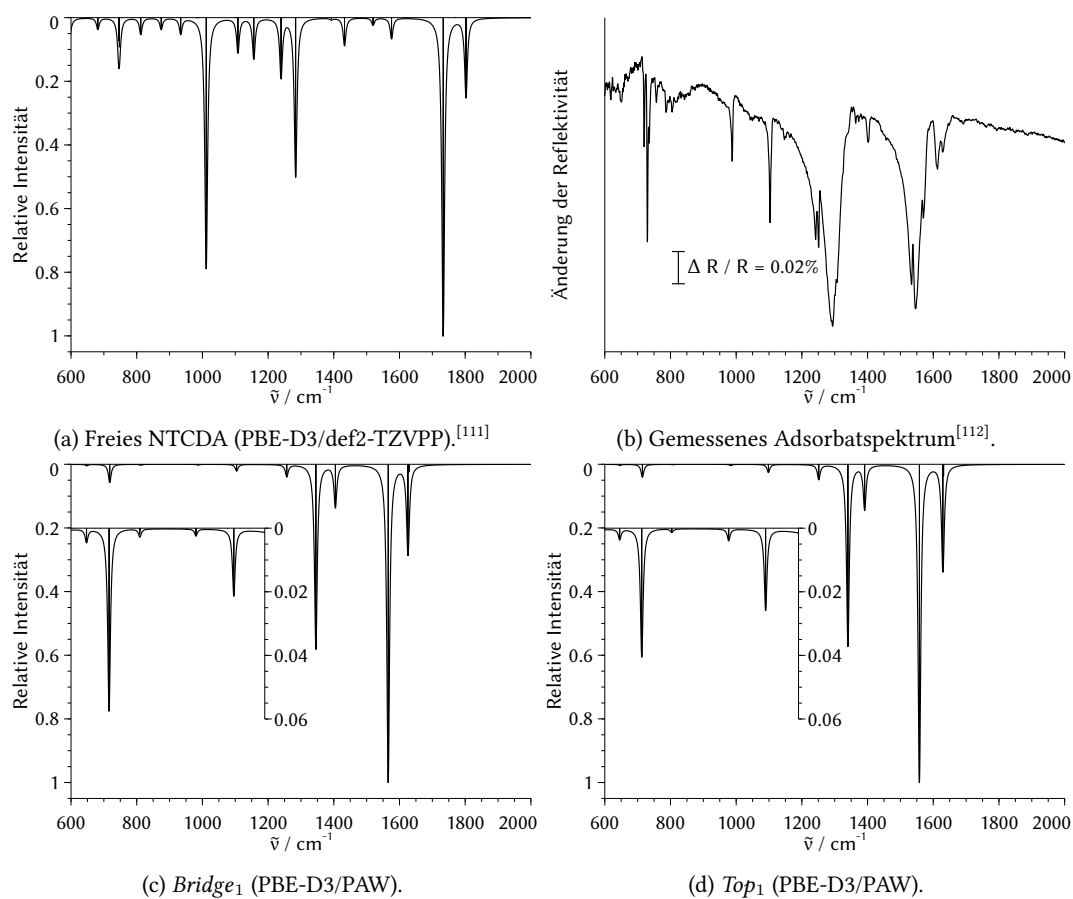


Abbildung 7.5.: Berechnetes IR-Spektrum des freien NTCDAs-Moleküls, gemessenes IR-Spektrum des Adsorbats<sup>[112]</sup> und berechnete IR-Spektren der verschiedenen Adsorptionsmodi. Bei den theoretischen Spektren wurde eine Lorentz-Funktion mit einer Breite von  $5 \text{ cm}^{-1}$  angewandt.

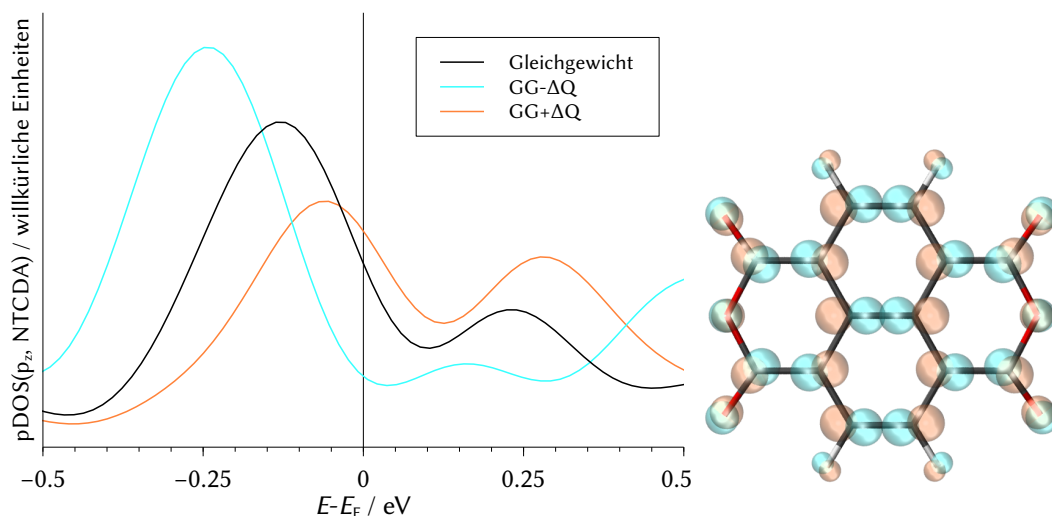


Abbildung 7.6.: pDOS der NTCDA- $p_z$ -Zustände (links) und Auslenkungsmuster (rechts) der  $a_g$ -Mode bei  $1565\text{ cm}^{-1}$ . Die farbliche Darstellung der Auslenkung der Atome entspricht der der jeweiligen pDOS.

projizierten Zustandsdichten sowie NPA- und AIM-Ladungen bestimmt. Aus diesen Daten wird im Folgenden die Annahme des Auftretens von IDCT in NTCDA/Ag(111) überprüfen.

Gemäß den Auswahlregeln sollten Schwingungsmoden mit  $a_g$ -Symmetrie<sup>1</sup> auf der Metalloberfläche nicht IR-aktiv sein. Da jedoch die Mehrzahl der IR-aktiven Schwingungen genau diese Symmetrie hat und der IDCT zur Erklärung herangezogen wird, bieten sich diese Moden zunächst für eine genauere Untersuchung an. Insbesondere die Mode mit der stärksten Intensität im berechneten *bridge 1*-Spektrum bei  $1565\text{ cm}^{-1}$  ist geeignet, da sie den stärksten Effekt zeigen sollte. Das Auslenkungsmuster dieser Mode und die pDOS der  $p_z$ -Zustände des NTCDA-Adsorbats ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Da das Integral über eine Zustandsdichte bis zur Fermi-Energie einer Elektronenzahl entspricht, ist dieses strenggenommen das ausschlaggebende Kriterium. Die DOS am Fermi-Niveau hat darauf einen besonders starken Einfluss. Da die Lage des Maximums der zu einem Molekülorbital assoziierten pDOS aber leichter zu verfolgen ist, soll dies hier als einfacher Indikator herangezogen werden. Die pDOS wird durch die Schwingung sichtlich verschoben – das Maximum der LUMO-Zustände liegt für die Gleichgewichtsstruktur bei etwa  $-0.15\text{ eV}$  und verschiebt sich zu den ausgelenkten Strukturen um etwa  $100\text{ meV}$ . Dies zeigt deutlich die Verschiebung des LUMO durch die Schwingung und die damit einhergehende Änderung der Besetzung desselben. Die Verschiebung der LUMO-pDOS durch die Schwingung ist der direkteste Nachweis für den IDCT.

Auch die beiden Moden mit den nächsthöheren Intensitäten bei  $1345.5\text{ cm}^{-1}$  (relative Intensität 0.581) und bei  $1625.7\text{ cm}^{-1}$  (0.264) fallen unter die  $a_g$ -Symmetrie. Die zugehörigen Verschiebungen der pDOS sind in Abbildung 7.7 gezeigt. Während der exakte Verlauf der Zustandsdichten für die einzelnen Auslenkungen individuell ist, tritt die Verschiebung des Maximums der LUMO-pDOS bei diesen beiden Moden ebenfalls auf (genau wie bei allen anderen  $a_g$ -Moden). Die Lage der Maxima ist bei den Moden mit geringerer Intensität auch weniger weit relativ zu der Gleichgewichtsstruktur

<sup>1</sup>Wiederum bezogen auf das freie Molekül.



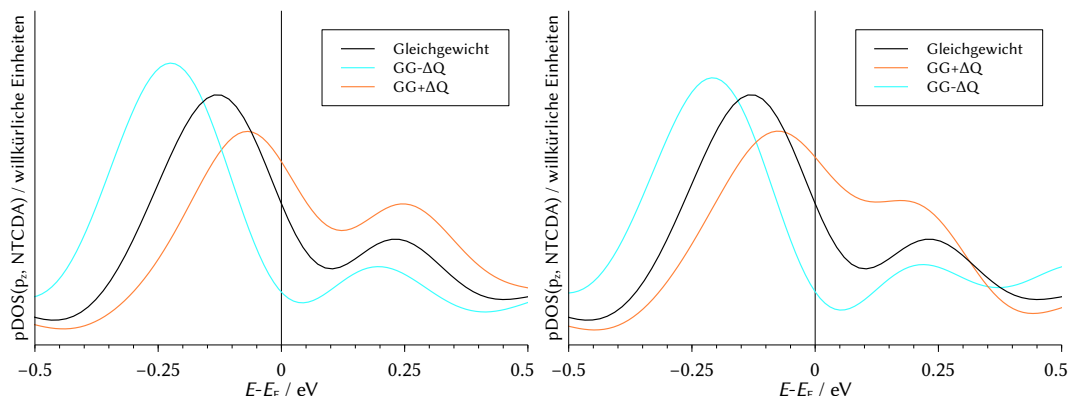


Abbildung 7.7.: pDOS der NTCDA- $p_z$ -Zustände der  $a_g$ -Moden bei  $1345\text{ cm}^{-1}$  (links) und bei  $1626\text{ cm}^{-1}$  (rechts).

verschoben, was auf einen geringeren Ladungstransfer hindeutet. Diese Beobachtung stellt eine direkte Verknüpfung zwischen Stärke des IDCT und Intensität der Absorption her. Dabei sollte darauf hingewiesen werden, dass ein direkter Zusammenhang zwischen Ausmaß des IDCT und der Intensität einer Mode nur dann eindeutig zu erkennen ist, wenn kein zusätzliches nukleares Dipolmoment auftritt.

Diese Beobachtungen stellen bereits einen soliden Nachweis des IDCT als Ursache für die IR-Aktivität der  $a_g$ -Moden dar. Um einen Kausalzusammenhang weiter zu untersuchen, sollten auch Moden betrachtet werden, die keine Intensität zeigen. Beispielhaft seien eine  $b_{2u}$ -Mode bei  $1509.8\text{ cm}^{-1}$  und eine  $a_u$ -Mode bei  $720.8\text{ cm}^{-1}$  diskutiert. Die entsprechenden LUMO-pDOS zeigen keine Verschiebung relativ zur Gleichgewichtslage (siehe Abbildung 7.8).<sup>2</sup> Damit kann bei diesen Moden kein IDCT auftreten – da auch keine Kernbewegung auftritt, die zu einem veränderlichen Dipolmoment führt, müssen diese Moden folglich ohne IR-Intensität bleiben.

Eine erste Einschätzung des Beitrags der Kernbewegung zur Intensität einer Schwingungsmode kann gewonnen werden, indem die Dipolmomente der ausgelenkten Strukturen ohne Einfluss des Substrats  $\mu_{\text{Mol}}^{\text{frei}}$  betrachtet werden. Diese sind in Tabelle 7.2 neben den dynamischen Dipolmomenten aufgelistet. Aus dem Vergleich dieser beiden Größen lässt sich ablesen, dass bei einigen Moden die Kernbewegung einen signifikanten Beitrag zum dynamischen Dipolmoment leistet und zum Teil gar betragsmäßig größer ist. Für die  $b_{3u}$ -Mode bei  $717.9\text{ cm}^{-1}$  ist dies besonders ausgeprägt. Dies zeigt einen gegenläufigen Effekt von IDCT und Kernbewegung an.

Um diese unterschiedlichen Beiträge zu quantifizieren, kann eine Untersuchung von Änderungen der Partiaalladung des Adsorbats wertvolle Einblicke liefern. Aus quantenchemischer Sicht ist dies besonders interessant, da sich damit die Erkenntnisse aus der Betrachtung der LUMO-pDOS, welche den direktesten Nachweis für das Auftreten von IDCT liefert, bestätigen und vertiefen lassen. Hier werden AIM- und NPA-Ladungen als Summe über alle atomaren Partiaalladungen des NTCDA-Moleküls diskutiert. Für die Gleichgewichtsstruktur ergeben diese Ansätze eine Adsorbat-Partiaalladung von  $-1.35$  (AIM) beziehungsweise  $-0.24$  (NPA), in Übereinstimmung mit der partiellen Besetzung des LUMO. Als Maß für die Stärke des IDCT wird nun die Partiaalladungsdifferenz zwischen den beiden

<sup>2</sup>Zwar gibt es kleinere Ausschläge am Maximum für die  $b_{2u}$ -Mode, diese führen jedoch zu keiner erkennbaren Verschiebung der Kurve.

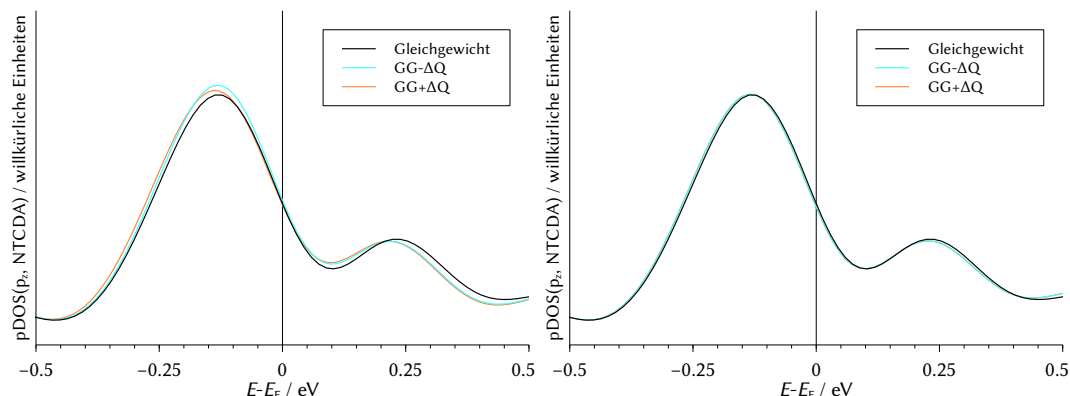


Abbildung 7.8.: pDOS der NTCDA- $p_z$ -Zustände der  $b_{2u}$ -Mode bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  (links) und der  $a_u$ -Mode bei  $721\text{ cm}^{-1}$  (rechts).

ausgelenkten Strukturen jeder Normalmode verwendet. Während die molekularen Partialladungen nach beiden Ansätzen deutlich unterschiedlich sind,<sup>3</sup> sind die Ladungsdifferenzen für die meisten Moden sehr ähnlich (siehe Tabelle 7.2).

Die Partialladungsdifferenzen sind stets dann groß, wenn der Betrag von  $\mu_{\text{dyn}}$  und  $\mu_{\text{Mol}}^{\text{frei}}$  unterschiedlich ist. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- $\mu_{\text{dyn}} > \mu_{\text{Mol}}^{\text{frei}}$  bei gleichem Vorzeichen: dies ist der Fall für die Mehrzahl der  $a_g$ -Moden. Hier führt der IDCT zu einer deutlichen Verstärkung der Intensität
- $\mu_{\text{dyn}} < |\mu_{\text{Mol}}^{\text{frei}}|$ : der IDCT und das durch die Kernbewegung hervorgerufene Dipolmoment wirken entgegengesetzt

Einen guten Vergleich stellen die Moden bei  $1345.5\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1625.7\text{ cm}^{-1}$  dar, die etwa die gleiche Differenz zwischen den beiden Dipolmomenten und die gleiche Partialladungsdifferenz aufweisen. Einen Spezialfall stellt die  $b_{1u}$ -Mode bei  $1628.9\text{ cm}^{-1}$  dar, die ihre Intensität durch eine Mischung mit der  $a_g$ -Mode bei  $1625.7\text{ cm}^{-1}$  bezieht. Hieran zeigt sich auch die Grenze der Symmetriebezeichnung des freien Moleküls.

## 7.5. Zusammenfassung

Die strukturellen und IR-spektroskopischen Eigenschaften von NTCDA/Ag(111) konnten mit DFT-Rechnungen in guter Übereinstimmung zu experimentellen Daten reproduziert werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass voneinander isolierte NTCDA-Moleküle eine *bridge*-Position bevorzugen, bei der die lange Achse des Moleküls entlang der Ag-Reihen ausgerichtet ist. Durch die Berechnung von partiellen Zustandsdichten und Partialladungen konnte ferner der erste direkte, *ab initio*-basierte Nachweis für das Auftreten eines dynamischen Ladungstransfers über eine Grenzfläche als Mechanismus für die IR-Aktivität bestimmter Schwingungsmoden erbracht werden.

<sup>3</sup>Dies fügt sich in den bekannten Trend ein, dass mit AIM berechnete Partialladungen betragsmäßig größer sind als die mit anderen Schemata bestimmten.

Tabelle 7.2.: Für IDCT-Studie ausgewählte Schwingungsmoden mit Intensität, dynamischem Dipolmoment und Dipolmoment ohne Substrat sowie Partialladungsänderungen.

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Sym. <sup>a</sup>	Int.	$\mu_{\text{dyn}} / \text{D}$	$\mu_{\text{Mol}}^{\text{frei}} / \text{D}$	$\Delta q_{\text{NPA}}$	$\Delta q_{\text{AIM}}$
648.1	$a_g$	0.004	0.18	0.14	0.01	0.01
665.4	$b_{2g}$	0.000	0.00	0.00	0.00	0.01
717.9	$b_{3u}$	0.058	0.59	-1.14	0.11	0.05
720.8	$a_u$	0.000	0.00	0.01	0.00	0.01
813.0	$b_{3u}$	0.002	0.11	-0.17	0.04	0.03
987.0	$a_g$	0.002	0.12	0.09	0.02	0.02
1104.2	$a_g$	0.021	0.37	0.04	0.04	0.05
1256.9	$a_g$	0.038	0.53	0.08	0.07	0.06
1345.5	$a_g$	0.581	1.95	0.10	0.42	0.26
1404.8	$a_g$	0.133	0.94	0.12	0.20	0.16
1435.8	$b_{1u}$	0.000	0.02	0.00	0.00	0.00
1509.8	$b_{2u}$	0.000	0.00	0.00	0.00	0.01
1565.6	$a_g$	1.000	2.51	0.21	0.55	0.39
1625.7	$a_g$	0.264	1.27	-0.64	0.41	0.24
1628.9	$b_{1u}$	0.024	0.37	-0.18	0.12	0.07

<sup>a</sup> Symmetrie der Mode bezogen auf das Molekül in  $D_{2h}$ -Symmetrie.



## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Nun sollen die wesentlichen Ergebnisse der einzelnen Themen abschließend betrachtet werden. Zunächst wurde der temperaturabhängige Bedeckungsgrad von Si(001) unter MOVPE-Bedingungen mit verschiedenen Ansätzen untersucht. Im Vergleich zu publizierten RAS-Messungen<sup>[37]</sup> stellte sich eine Kombinationen aus mit HSE06-D3 berechneten elektronischen Energien und mit PBE-D3-Kräften berechneten interpolierten Phononen als am genauesten heraus. Ein AITD-basierter Ansatz mit PBE-D3-Energien stimmt damit über einen weiten Temperaturbereich überein, was in Anbetracht der starken relativen Verschiebung bei der Berücksichtigung von Phononenbeiträgen mit dem gleichen Funktional allerdings auf Fehlerkompensation zurückgeführt werden kann. Typische MOVPE-Temperaturen betreffend, wird für niedrigere Temperaturen um 400 °C eine weitestgehend bedeckte Oberfläche vorhergesagt, für höhere MOVPE-Temperaturen um 700 °C eine etwa zur Hälfte freie Oberfläche. Auf diesen Ergebnissen aufbauend können MOVPE-Prozesse unter realistischen Bedingungen simuliert werden, um die Thermodynamik und Kinetik dabei ablaufender Reaktionen zu berechnen.

Das Lasermaterial Ga(NAsP) wurde als epitaktische Verbindung auf einem Si-Substrat hinsichtlich seiner energetischen Stabilität untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass es einen breiten Konzentrationsbereich gibt, bei dem epitaktisches Ga(NAsP) im Gegensatz zu der (hypothetischen) freien Verbindung stabil und nicht nur metastabil ist. Mit einem konstanten Gehalt von 15 % P wird bei Veränderung des N-Gehaltes ein Stabilitätsmaximum bei 15 % N durchlaufen.

Für die Lasermaterialien wurde eine Prozedur in mehreren Varianten entwickelt, um  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter aus mit dem TB09-Funktional berechneten Bandstrukturen zu bestimmen, die ihrerseits als Startpunkt für die Berechnung optischer Eigenschaften eingesetzt werden können. Die Routine wurde an GaAs und Ga(PAs) getestet. Für ersteres stellten sich zwei Varianten der Routine mit expliziter und impliziter Renormierung der Luttinger-Parameter und Anpassung durch zufällige Variation der Parameter als am geeignetsten heraus, literaturbekannte Parameter zu reproduzieren. Im Falle letzterer fiel das Fehlen eines Trends mit verändertem P-Anteil auf. Außerdem streuten die Parameter für verschiedene Konfigurationen der gleichen Konzentration zum Teil stärker als für verschiedene Konzentrationen. Dies an sich stellt keine intrinsische Schwierigkeit für die weitere Verwendung dar, allerdings war insbesondere der Parameter  $E_P$  konsistent so klein, dass bei der weiteren Verwendung in der AG Koch das Leitungsband in Quantenfilmen sich zu stark nach unten gebogen hat. Dieser Punkt erfordert weitere Untersuchungen; die Prozedur an sich erwies sich als zuverlässig.

Ferner wurden die Bandlücken verdünnter Nitride (Ga(NAs)) berechnet. Während die verdünnten Phosphide auch für kleine Superzellen Bandlücken im Einklang mit Referenzwerten ergeben, sind für die verdünnten Nitride große Superzellen erforderlich. Es konnte gezeigt werden, dass  $6 \times 6 \times 6$ -Superszellen ausreichend groß sind, um Referenzbandlücken zu reproduzieren. Dabei kommt es zu einer wesentlich stärkeren Streuung als bei den Phosphiden, was einen starken Einfluss lokaler Anordnungseffekte auf die elektronischen Eigenschaften anzeigt, der in Zukunft

weiter untersucht werden kann. Mit der Lösung des Bandlückenproblems der Nitride ist auch die quarternäre Verbindungsklasse Ga(NAsP) der Berechnung zugänglich.

Verdünnte Bismide zeigten im Vergleich der Bandlückenentwicklung in Rechnung und Experiment sowie STEM-Untersuchungen Anzeichen für Clusterbildung. Durch einen bindungsanalytischen Ansatz konnte ein plausibler Erklärungsansatz hierfür gefunden werden, da die Bindungen in Bi-Clustern gegenüber einer verteilten Anordnung geringfügig stärker sind.

Schließlich konnte für das auf der Ag(111)-Oberfläche adsorbierte Molekül NTCDa bei Bedeckungen unter einer Monolage eine bevorzugte Adsorptionslage ausgemacht werden. Dabei konnte das gemessene IR-Spektrum in akzeptabler Genauigkeit reproduziert werden. Analyse der Zustandsdichten und Partialladungen entlang der Schwingungsnormalmode ausgelenkter Strukturen ergab ferner den ersten *ab initio*-basierten Nachweis für das Auftreten dynamischen Ladungstransfers über eine Grenzfläche hinweg.

## 9. Summary

In this thesis, three main topics surrounding the research of semiconductors with the goal of electronic and optical applications have been studied. The scope for the first two topics is the design of multi quantum well structures as active medium in semiconductor laser devices. In order to tailor the material properties to specific needs, semiconductors from the groups 13 and 15 of the periodic table are combined (alloyed), for example to form Ga(NAsP) and Ga(AsBi). For the integration with silicon based electronic circuits, these materials are epitaxially grown on a Si substrate using metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE).

In order to further develop the epitaxy procedure, a microscopic understanding of the chemical processes that occur during growth is required. As a prerequisite for realistic computational studies, the hydrogen coverage of the Si substrate was computed with DFT based calculations, testing *ab initio* thermodynamics (AITD) and phonon computations against an experimental reference.<sup>[37]</sup> As a less expensive alternative to phonon calculations for intermediate coverages, a phonon interpolation model was used, where thermodynamic corrections for a given coverage were interpolated between those of the hydrogenated and pristine surface. It was found, that electronic energies based on the HSE06-D3 functional with the phonon interpolation correction based on PBE-D3 forces agree well with the reference. PBE-D3 based energies corrected with the AITD approach coincide with these results, however due to opposed shifts introduced by phonon corrections and the HSE06 functional, this is attributed to error compensation. Building on these results, it is now possible to perform calculations on growth processes with a realistic, temperature appropriate model of the surface.<sup>[53]</sup>

The next main topic is the study of the actual laser materials. As a sidenote, the stability of the material Ga(NAsP) was studied, prompted by STEM-findings indicating that this material might be stable if epitaxially grown instead of being metastable as was thought before. Indeed, strain relaxation was found to stabilize the material if adjusted to a Si substrate in comparison to its constituents on the same substrate, making it stable from a computational point of view.<sup>[54]</sup> The focus of this research, however, was the computation of accurate electronic structures of the laser material as a starting point for the computation of optical properties in the group of Prof. Dr. Stephan W. Koch. As a reliable method, the TB09 (mBJLDA) functional was chosen, as it yields very accurate band gaps for binary 13/15-semiconductors at moderate computational cost. In order to transfer band structure results for bulk materials to the computation of optical properties of quantum wells, a routine to extract  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -parameters from band structures was developed. This routine is based on an iterative variation of parameters with the goal to increase the agreement with the DFT reference. After being tested on GaAs, it was applied to Ga(PAs). This compound can be described well with supercells as small as  $3 \times 3 \times 3$ . While the developed routine yields parameters reliably, the values of these tend to be rather scattered. Furthermore, a first test in the Koch group showed a strong bending of quantum well conduction bands below the minimum at the optical transition. Addressing this issue is a goal for further development.

The next materials of interest are dilute nitrides Ga(NAs). These are known to be notoriously problematic to describe with computational approaches due to strong spurious interaction of nitride substitutes with their translational images which artificially reduce the band gap. It was found, that  $6 \times 6 \times 6$ -supercells are large enough to allow the states of a single nitrogen atom to decay sufficiently. Combining these supercells with the TB09 functional allowed to reproduce very well the band gaps of a conduction band anti-crossing model, which in turn has shown to be accurate with respect to experimentally obtained values.<sup>[9]</sup> Thus, this particular issue for dilute nitrides can be considered solved, allowing to extend the studies of laser materials to the quaternary Ga(NAsP).

Regarding dilute bismides Ga(AsBi), which are of high interest as prospective materials for laser devices used in optical data transmission, it was found that clustered Bi atoms show more compact valence band charge densities than dispersed configurations.<sup>[5]</sup> Due to band gap trends matching experimental findings and STEM measurements, the former seems to be a more frequent arrangement. Using bonding analysis techniques, it could be shown, that Ga-Bi-bonds in clustered configurations are stronger than in dispersed, lending further credence to this hypothesis.

Finally, the third topic were the vibrational properties of organic semiconductors on metal surfaces, specifically the molecule NTCDA on Ag(111). Here, a *bridge*-site was found to be the favorable adsorption site for isolated molecules. Experimental structural data and the IR spectrum of this system were reproduced well.<sup>[55]</sup> The IR activity of the majority of vibrational modes for this adsorbate was since long explained with interfacial dynamical charge transfer (IDCT), a process where the vibration shifts the energy of the partially occupied molecular LUMO leading to a charge flow and thus dipole moment perpendicular to the surface.<sup>[40,113,114]</sup> This could be confirmed with partial density of states and partial charge calculations, giving rise to the first *ab initio* proof for this effect.<sup>[56]</sup>



# A. Implementierung der Routine zur Bestimmung von $k \cdot p$ -Parametern aus DFT-Bandstrukturen in Python

Hier werden die Quellcodes der Python-Skripte in ihrer in der Arbeit verwendeten Fassung aufgeführt. Die `kptools`-Bibliotheken müssen an einem für Python auffindbaren Ort gelagert werden, etwa in einem in der `PYTHONPATH`-Variable enthaltenen Ordner, oder als gleichnamiger Unterordner im `bin/`-Verzeichnis, wenn die Skripte dort liegen.

## A.1. Bearbeitung der EBS-Rohdaten

Diese Skripte verarbeiten die EBS als Vorbereitung für die Anpassungsroutine oder zur graphischen Darstellung.

### A.1.1. `ebs-remove-zeros.py`

Dieses Skript entfernt alle Einträge mit einem spektralen Gewicht von Null aus der EBS und dient dazu, die Größe der zu verarbeitenden Datei zu verringern und die Darstellung der EBS zu vereinfachen. Es finden keine Veränderungen an der EBS selbst statt.

```
#!/usr/bin/python
'''
Read an effective band structure from BandUP and produce output
suitable for kp-fitting\n
Part of the VASP2kp-toolbox by Phil Rosenow
'''

import argparse
import numpy as np

parser = argparse.ArgumentParser()
parser.add_argument("infile", help="name_of_input_file_(BandUP\n_output)", type=str)
args=parser.parse_args()

outdata = []
with open(args.infile) as inp:
```

```

    for line in inp:
        if line[0] != '#':
            cols = line.split()
            if float(cols[5]) != 0.0:
                outdata.append(np.array([float(cols[0]), float(
                    cols[4]), float(cols[5])]))
            else:
                pass

np.savetxt("cleaned-ebs.dat", np.asarray(outdata), fmt="%.6f",
delimiter="  ", newline="\n")

```

### A.1.2. ebsread.py

Dieses Skript liest eine EBS und führt die Summierung und Reduktion der Bandstruktur aus, die in Abschnitt 6.3.3 beschrieben werden.

```

#!/usr/bin/python
"""
Read an effective band structure from BandUP and produce output
suitable for kp-fitting
Part of the VASP2kp-toolbox by Phil Rosenow
"""

import argparse
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import kptools.readwrite as rw
import kptools.bandcenters as bc

parser = argparse.ArgumentParser()
parser.add_argument("infile", help="name_of_input_file_(BandUP_
output)", type=str)
parser.add_argument("--kdep", help="Apply_|k|-dependent_grouping_
factor_for_|k|<kdep", type=float)
parser.add_argument("--kcut", help="Only_take_k-points_with_|k|<_
kcut", type=float)
args=parser.parse_args()

efermi, en_start, en_stop, en_step = rw.read_energy_info()
neps = int((en_stop-en_start)/en_step)+1
eigenvals = np.linspace(en_start, en_stop, neps)

k_path, k_points, specweight = rw.ebsread(args.infile, neps)

# Set the grouping factor to get a decent "reduced" and "averaged"
EBS; values from experience, adapt if needed; cutting as a

```

*first step is available if needed (notorious band structures ,  
these will be problematic later on – keep calm!)*

```

if args.kcut:
    fit_path = []
    fit_points = []
    fit_weights = []
    for k in range(len(k_path)):
        if np.dot(k_points[k], k_points[k]) < args.kcut:
            fit_path.append(k_path[k])
            fit_points.append(k_points[k])
            fit_weights.append(specweight[:,k])
    k_path = fit_path
    k_points = fit_points
    specweight = np.array(fit_weights).T

if args.kdep:
    grouping = []
    for k in range(len(k_path)):
        if np.dot(k_points[k], k_points[k]) < args.kdep:
            grouping.append(1.1)
        else:
            grouping.append(5.1)
else:
    grouping = [5.1 for k in range(len(k_path))]

# Get the averaged values
av_energies, av_stddev, av_weightsum = bc.find_bandcenters(
    specweight, k_path, eigenvals, en_step, grouping)

# Clear up the mess and recieve a nice, fitting-ready
# representation of the EBS
filled_bands = []
empty_bands = []
data = []
for i in range(len(k_path)):
    neg_bands = []
    pos_bands = []
    rounded_weightsum = np.around(np.array(av_weightsum[i]),
        decimals=0)
    k_point_eigenvalues = av_energies[i]
    for j in range(len(k_point_eigenvalues)):
        if rounded_weightsum[j] != 0:
            multiplicity = int(rounded_weightsum[j])
            if k_point_eigenvalues[j] <= 0.0:
                for n in range(multiplicity):
                    neg_bands.append(k_point_eigenvalues[j])

```

```

        else:
            for n in range(multiplicity):
                pos_bands.append(k_point_eigenvalues[j])
    else:
        pass
    filled_bands.append(np.array(neg_bands))
    empty_bands.append(np.array(pos_bands))
    data.append([k_path[i]] + k_points[i] + neg_bands[-6:] +
                pos_bands[:2])

reddata = np.asarray(data)
np.savetxt("reduced-ebs.dat", reddata, fmt="%.6f", delimiter="___",
           , newline="\n")

avdata = []
for i in range(len(av_energies)):
    entry = av_energies[i]
    for j in range(len(entry)):
        avdata.append([k_path[i]] + [entry[j]] + [av_stddev[i][j]]
                      + [av_weightsum[i][j]])

avedata = np.array(avdata)
np.savetxt("averaged-ebs.dat", avedata, fmt="%.6f",
           delimiter="___", newline="\n")

```

## A.2. Anpassungsroutine

Hier werden die Implementierungen der verschiedenen Varianten der Anpassungsroutine vorgestellt. Es können herkömmliche Bandstrukturen mit der passenden Anzahl Bänder oder reduzierte Bandstrukturen eingelesen werden.

### A.2.1. ebs2kp.py

Diese Variante ist die Grundlage und verwendet implizite Renormierung und die in Abschnitt 6.3.3 zufällige Variation.

```

#!/usr/bin/python
"""
Read an effective band structure prepared with ebsread.py from
BandUP EBS and fit kp-paramteres to reproduce it as good as
possible\n
Part of the VASP2kp-toolbox by Phil Rosenow.
"""
#
# Python routine to create and plot kp-bandstructures

```

```

#
# Written by Phil Rosenow
#

from __future__ import division
import sys
import os
from math import sqrt, pi
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import argparse
from kptools.hamiltonians import kpsolve_8band
from random import randint

parser = argparse.ArgumentParser()
parser.add_argument("infile", help="Name of input file", type=str)
parser.add_argument("--plot", help="Toggle saving the plot",
                    action="store_true")
parser.add_argument("--scissor", help="Apply scissor operator to virtual states - no, I am not happy with this, but it was requested.", type=float)
args = parser.parse_args()

directory = os.path.basename(os.getcwd())
directory_colored = '\033[92m' + directory + '\033[0m'

### Get the input data
ebsfile = args.infile
ebs_data = np.loadtxt(ebsfile)

### Constants, set to a eV, A, s unit system consistent with the input
hbar = 6.58211928e-16
m_e = 9.10938291e-31*6.24150974e-2

### Values
EP = 24.1
P_0 = hbar*sqrt(EP/(2*m_e))
g1_0 = 1.13
g2_0 = -0.759
g3_0 = 0.0405
gc_0 = -0.538

k_cut = 0.05

### Definitions – the quality of the fit is assessed by a "weighted sum of error squares". The weighting ensures that k-points close to Gamma exert a stronger influence, while the

```

*square root of the distance makes this weighting fall off weaker than with linear weighting.*

```
def delta_e_weighted(kpts, reference, trial):
    delta = 0.0
    for i in range(len(kpts)):
        delta = delta + np.sum((reference[i]-trial[i])**2)*(1-sqrt
            (np.dot(kpts[i], kpts[i])/k_cut)
    return delta;

###

k_dist = ebs_data[:,0]
k_coord = ebs_data[:,1:4]
ebs_energies = ebs_data[:,4:]

### Get some parameters from the Gamma-point. Shifting neccessary,
    since the valence band maximum will not be zero (required for
    kp).
gamma_found = False
while gamma_found == False:
    for pt in range(len(k_coord)):
        if np.dot(k_coord[pt], k_coord[pt]) == 0:
            EVBM = ebs_energies[pt,5]
            Eg = ebs_energies[pt,6] - ebs_energies[pt,5]
            DeltaSO = ebs_energies[pt,2] - ebs_energies[pt,1]
            gamma_found = True

ebs_energies = ebs_energies - EVBM

### Apply scissor shift (if we must)
if args.scissor:
    scissor_shift = args.scissor
    Eg = Eg + scissor_shift
    for pt in range(len(k_coord)):
        ebs_energies[pt,6] = ebs_energies[pt,6] + scissor_shift
        ebs_energies[pt,7] = ebs_energies[pt,7] + scissor_shift

### Limit "fitting sphere" to vicinity of Gamma.
fit_points = []
fit_energies = []

for pt in range(len(k_coord)):
    if sqrt(np.dot(k_coord[pt], k_coord[pt])) < k_cut:
        fit_points.append(k_coord[pt])
        fit_energies.append(ebs_energies[pt])

fit_points = np.array(fit_points)
```

```

fit_energies = np.array(fit_energies)

### Get initial parameters
kpeigvals = np.array(kpsolve_8band(g1_0, g2_0, g3_0, gc_0, P_0,
    DeltaSO, Eg, fit_points[:,0], fit_points[:,1], fit_points[:,2])
    )

delta_0_w = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies, kpeigvals)

print("Weighted_Delta_0_w=" + str(delta_0_w))

delta = delta_0_w
last_delta = delta + 1
g1, g2, g3, gc, P = g1_0, g2_0, g3_0, gc_0, P_0

stepsize = 0.1
step = 0
kxs = fit_points[:,0]
kys = fit_points[:,1]
kzs = fit_points[:,2]

kppar = open('kp-parameters.txt', 'w')
kppar.write("Delta0:_" + str(delta_0_w) + "\n")

### The pre-loop is guided and will yield the same result for a
    given set of starting parameters (and yes, I now this is messy
    ...)
while abs(delta - last_delta) > 0.001 * delta_0_w:
    step = step + 1
    last_delta = delta
    g1t_plus = g1 + g1 * stepsize
    g1t_minus = g1 - g1 * stepsize
    trial_kp_plus = kpsolve_8band(g1t_plus, g2, g3, gc, P, DeltaSO
        , Eg, kxs, kys, kzs)
    trial_kp_minus = kpsolve_8band(g1t_minus, g2, g3, gc, P,
        DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_plus)
    delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_minus)
    if delta_t_plus < delta:
        g1 = g1t_plus
        delta = delta_t_plus
    elif delta_t_minus < delta:
        g1 = g1t_minus
        delta = delta_t_minus
    g2t_plus = g2 + g2 * stepsize
    g2t_minus = g2 - g2 * stepsize

```

```

trial_kp_plus = kpsolve_8band(g1, g2t_plus, g3, gc, P, DeltaSO
    , Eg, kxs, kys, kzs)
trial_kp_minus = kpsolve_8band(g1, g2t_minus, g3, gc, P,
    DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
    trial_kp_plus)
delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
    trial_kp_minus)
if delta_t_plus < delta:
    g2 = g2t_plus
    delta = delta_t_plus
elif delta_t_minus < delta:
    g2 = g2t_minus
    delta = delta_t_minus
Pt_plus = P + P*stepsize
Pt_minus = P - P*stepsize
trial_kp_plus = kpsolve_8band(g1, g2, g3, gc, Pt_plus, DeltaSO
    , Eg, kxs, kys, kzs)
trial_kp_minus = kpsolve_8band(g1, g2, g3, gc, Pt_minus,
    DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
    trial_kp_plus)
delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
    trial_kp_minus)
if delta_t_plus < delta:
    P = Pt_plus
    delta = delta_t_plus
elif delta_t_minus < delta:
    P = Pt_minus
    delta = delta_t_minus
print(step, delta)

print(step, delta, g1, g2, g3, gc, (P/hbar)**2*2*m_e)
last_delta = delta + 1

while abs(delta-last_delta) > 0.001*delta_0_w:
    step = step + 1
    last_delta = delta
    g3t_plus = g3 + g3*stepsize
    g3t_minus = g3 - g3*stepsize
    trial_kp_plus = kpsolve_8band(g1, g2, g3t_plus, gc, P, DeltaSO
        , Eg, kxs, kys, kzs)
    trial_kp_minus = kpsolve_8band(g1, g2, g3t_minus, gc, P,
        DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_plus)
    delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_minus)

```



```

    if delta_t_plus < delta:
        g3 = g3t_plus
        delta = delta_t_plus
    elif delta_t_minus < delta:
        g3 = g3t_minus
        delta = delta_t_minus
    print(step, delta, g3)

print(step, delta, g1, g2, g3, gc, (P/hbar)**2*2*m_e)

while abs(delta-last_delta) > 0.001*delta_0_w:
    step = step + 1
    last_delta = delta
    gct_plus = gc + gc*stepsize
    gct_minus = gc - gc*stepsize
    trial_kp_plus = kpsolve_8band(g1, g2, g3, gct_plus, P, DeltaSO
        , Eg, kxs, kys, kzs)
    trial_kp_minus = kpsolve_8band(g1, g2, g3, gct_minus, P,
        DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_plus)
    delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_minus)
    if delta_t_plus < delta:
        gc = gct_plus
        delta = delta_t_plus
    elif delta_t_minus < delta:
        gc = gct_minus
        delta = delta_t_minus
    print(step, delta)

print(step, delta, g1, g2, g3, gc, (P/hbar)**2*2*m_e)
int_kpresult = np.array(kpsolve_8band(g1, g2, g3, gc, P, DeltaSO,
    Eg, kxs, kys, kzs))
int_delta = delta

kppar.write('Intermediate_results:\n')
intermediate_params = ('_gamma1:', g1, '_gamma2:', g2, '_gamma3:',
    g3, '_gammac:', gc, '_EP:', (P/hbar)**2*2*m_e)
kppar.write(str(intermediate_params)+'\n')

### Now try to squeeze out better parameters with some random
variations; not too many steps should be required.
step = 0
while step < 1000:
    step = step + 1
    stepsize = randint(-500,500)/100000

```

```

g1t_plus = g1 + g1*stepsize
g1t_minus = g1 - g1*stepsize
trial_kp_plus = kpsolve_8band(g1t_plus , g2, g3, gc, P, DeltaSO
    , Eg, kxs, kys, kzs)
trial_kp_minus = kpsolve_8band(g1t_minus , g2, g3, gc, P,
    DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points , fit_energies ,
    trial_kp_plus)
delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points , fit_energies ,
    trial_kp_minus)
if delta_t_plus < delta:
    g1 = g1t_plus
    delta = delta_t_plus
elif delta_t_minus < delta:
    g1 = g1t_minus
    delta = delta_t_minus
g2t_plus = g2 + g2*stepsize
g2t_minus = g2 - g2*stepsize
trial_kp_plus = kpsolve_8band(g1, g2t_plus , g3, gc, P, DeltaSO
    , Eg, kxs, kys, kzs)
trial_kp_minus = kpsolve_8band(g1, g2t_minus , g3, gc, P,
    DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points , fit_energies ,
    trial_kp_plus)
delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points , fit_energies ,
    trial_kp_minus)
if delta_t_plus < delta:
    g2 = g2t_plus
    delta = delta_t_plus
elif delta_t_minus < delta:
    g2 = g2t_minus
    delta = delta_t_minus
gct_plus = gc + gc*stepsize
gct_minus = gc - gc*stepsize
trial_kp_plus = kpsolve_8band(g1, g2, g3, gct_plus , P, DeltaSO
    , Eg, kxs, kys, kzs)
trial_kp_minus = kpsolve_8band(g1, g2, g3, gct_minus , P,
    DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points , fit_energies ,
    trial_kp_plus)
delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points , fit_energies ,
    trial_kp_minus)
if delta_t_plus < delta:
    gc = gct_plus
    delta = delta_t_plus
elif delta_t_minus < delta:
    gc = gct_minus
    delta = delta_t_minus

```

```

Pt_plus = P + P*stepsize
Pt_minus = P - P*stepsize
trial_kp_plus = kpsolve_8band(g1, g2, g3, gc, Pt_plus, DeltaSO
    , Eg, kxs, kys, kzs)
trial_kp_minus = kpsolve_8band(g1, g2, g3, gc, Pt_minus,
    DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
    trial_kp_plus)
delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
    trial_kp_minus)
if delta_t_plus < delta:
    P = Pt_plus
    delta = delta_t_plus
elif delta_t_minus < delta:
    P = Pt_minus
    delta = delta_t_minus
g3t_plus = g3 + g3*stepsize
g3t_minus = g3 - g3*stepsize
trial_kp_plus = kpsolve_8band(g1, g2, g3t_plus, gc, P, DeltaSO
    , Eg, kxs, kys, kzs)
trial_kp_minus = kpsolve_8band(g1, g2, g3t_minus, gc, P,
    DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
    trial_kp_plus)
delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
    trial_kp_minus)
if delta_t_plus < delta:
    g3 = g3t_plus
    delta = delta_t_plus
elif delta_t_minus < delta:
    g3 = g3t_minus
    delta = delta_t_minus
if step%50 == 0:
    print(step, delta)

print(step, delta, g1, g2, g3, gc, (P/hbar)**2*2*m_e)
fin_kpresult = np.array(kpsolve_8band(g1, g2, g3, gc, P, DeltaSO,
    Eg, kxs, kys, kzs))

kppar.write('Final_parameters:\n')
final_params = ('_gamma1:_', g1, '_gamma2:_', g2, '_gamma3:_', g3,
    '_gamma4:_', gc, '_EP:_', (P/hbar)**2*2*m_e)
kppar.write(str(final_params)+'\n')
kppar.close()

fit_path = [0.0]
for k in range(1, len(fit_points)):
    k0 = fit_points[k-1]

```

```

k1 = fit_points[k]
fit_path.append(fit_path[k-1] + sqrt(np.dot(k1-k0, k1-k0)))

np.savetxt('fit_dftbands.dat', np.column_stack((fit_path,
    fit_energies)), fmt="%.6f", delimiter='_', newline='\n')
np.savetxt('intermed_kpbands.dat', np.column_stack((fit_path,
    int_kpresult)), fmt="%.6f", delimiter='_', newline='\n')
np.savetxt('final_kpbands.dat', np.column_stack((fit_path,
    fin_kpresult)), fmt="%.6f", delimiter='_', newline='\n')

plt.plot(fit_path, fit_energies, 'b.')
plt.plot(fit_path, int_kpresult, 'r.')
plt.plot(fit_path, fin_kpresult, 'y.')
plt.show()

```

### A.2.2. ebs2kp-lmfit.py

Diese Variante der Anpassungsroutine greift anstelle der zufälligen Variation auf die `lmfit`-Bibliothek zurück.

```

#!/usr/bin/python
"""
Read an effective band structure prepared with ebsread.py from
BandUP EBS and fit kp-paramteres to reproduce it as good as
possible\n
Part of the VASP2kp-toolbox by Phil Rosenow.
"""

#
# Python routine to create and plot kp-bandstructures
#
# Written by Phil Rosenow
#

from __future__ import division
import sys
import os
from math import sqrt, pi
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import argparse
from kptools.hamiltonians import kpsolve_8band
from random import randint
from lmfit import minimize, Parameters

parser = argparse.ArgumentParser()
parser.add_argument("infile", help="Name_of_input_file", type=str)

```

```

parser.add_argument("--plot", help="Toggle saving the plot",
                    action="store_true")
parser.add_argument("--scissor", help="Apply scissor operator to
                    virtual states _no, I am not happy with is the , but it was
                    requested.", type=float)
args = parser.parse_args()

directory = os.path.basename(os.getcwd())
directory_colored = '\033[92m' + directory + '\033[0m'

### Get the input data
ebsfile = args.infile
ebs_data = np.loadtxt(ebsfile)

### Constants, set to a eV, A, s unit system consistent with
the input
hbar = 6.58211928e-16
m_e = 9.10938291e-31*6.24150974e-2

### Values
EP = 24.1
P_0 = hbar*sqrt(EP/(2*m_e))
g1_0 = 6.85
g2_0 = 2.10
g3_0 = 2.90
gc_0 = 4.779

k_cut = 0.1

### Definitions – the quality of the fit is assessed by a
"weighted_sum_of_error_squares". The weighting ensures that
k-points close to Gamma exert a stronger influence, while
the square root of the distance makes this weighting fall
of weaker than with linear weighting.

def delta_e_weighted(params, kpts, reference):
    g1 = params['g1'].value
    g2 = params['g2'].value
    g3 = params['g3'].value
    gc = params['gc'].value
    P = params['P'].value
    trial = np.array(kpsolve_8band(g1,g2,g3,gc,P,DeltaSO, Eg, kpts
   [:,0], kpts[:,1], kpts[:,2]))
    delta = 0.0
    for i in range(len(kpts)):
        delta = delta + ((reference[i]-trial[i])**2)*(1-sqrt(np.
        dot(kpts[i], kpts[i]))/k_cut)
    return delta;

```

```

###

k_dist = ebs_data[:,0]
k_coord = ebs_data[:,1:4]
ebs_energies = ebs_data[:,4:]

### Get some parameters from the Gamma-point. Shifting neccessary,
    since the valence band maximum will not be zero (required for
    kp).
gamma_found = False
while gamma_found == False:
    for pt in range(len(k_coord)):
        if np.dot(k_coord[pt], k_coord[pt]) == 0:
            EVBM = ebs_energies[pt,5]
            Eg = ebs_energies[pt,6] - ebs_energies[pt,5]
            DeltaSO = ebs_energies[pt,2] - ebs_energies[pt,1]
            gamma_found = True

ebs_energies = ebs_energies - EVBM

### Apply scissor shift (if we must)
if args.scissor:
    scissor_shift = args.scissor
    Eg = Eg + scissor_shift
    for pt in range(len(k_coord)):
        ebs_energies[pt,6] = ebs_energies[pt,6] + scissor_shift
        ebs_energies[pt,7] = ebs_energies[pt,7] + scissor_shift

### Limit "fitting sphere" to vicinity of Gamma.
fit_points = []
fit_energies = []

for pt in range(len(k_coord)):
    if sqrt(np.dot(k_coord[pt], k_coord[pt])) < k_cut:
        fit_points.append(k_coord[pt])
        fit_energies.append(ebs_energies[pt])

fit_points = np.array(fit_points)
fit_energies = np.array(fit_energies)

### Get initial parameters
kpeigvals = np.array(kpsolve_8band(g1_0, g2_0, g3_0, gc_0, P_0,
    DeltaSO, Eg, fit_points[:,0], fit_points[:,1], fit_points[:,2])
)
print((kpeigvals[0]-fit_energies[0])**2)

params = Parameters()

```

```

params.add('g1', value=g1_0)
params.add('g2', value=g2_0)
params.add('g3', value=g3_0)
params.add('gc', value=gc_0)
params.add('P', value=P_0)
out = minimize(delta_e_weighted, params, args=(fit_points,
        fit_energies))

g1_f = out.params['g1'].value
g2_f = out.params['g2'].value
g3_f = out.params['g3'].value
gc_f = out.params['gc'].value
P_f = out.params['P'].value
EP_f = (P_f/hbar)**2*2*m_e

outparams = [g1_f, g2_f, g3_f, gc_f, EP_f]
print(outparams)

kpbands = kpsolve_8band(g1_f, g2_f, g3_f, gc_f, P_f,
DeltaSO, Eg, fit_points[:,0], fit_points[:,1], fit_points[:,2])

kppar = open('kp-parameters.txt', 'w')
kppar.write("kp-parameters_from_fit:\n")
kppar.write("gamma_1, gamma_2, gamma_3, gamma_c, EP\n")
kppar.write(str(outparams)+"\n")
kppar.close()

fit_path = [0.0]
for k in range(1, len(fit_points)):
    k0 = fit_points[k-1]
    k1 = fit_points[k]
    fit_path.append(fit_path[k-1] + sqrt(np.dot(k1-k0, k1-k0)))

np.savetxt('fit_dftbands.dat', np.column_stack((fit_path,
        fit_energies)), fmt="%.6f", delimiter='_', newline='\n')
np.savetxt('kpbands.dat', np.column_stack((fit_path, kpbands)),
        fmt="%.6f", delimiter='_', newline='\n')

plt.plot(fit_path, fit_energies, 'b.')
plt.plot(fit_path, kpbands, 'y.')
plt.show()

```

### A.2.3. ebs2kp-noloewdin.py

Diese Variante verwendet explizite Renormierung.

```
#!/usr/bin/python
```

```

"""
Read an effective band structure prepared with ebsread.py from
BandUP EBS and fit kp-paramteres to reproduce it as good as
possible\n
Part of the VASP2kp-toolbox by Phil Rosenow.
"""

#
# Python routine to create and plot kp-bandstructures
#
# Written by Phil Rosenow
#

from __future__ import division
import sys
import os
from math import sqrt, pi
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import argparse
from kptools.hamiltonians import kpsolve_8band_noloewdin
from random import randint

parser = argparse.ArgumentParser()
parser.add_argument("infile", help="Name_of_input_file", type=str)
parser.add_argument("--plot", help="Toggle_saving_the_plot",
                    action="store_true")
parser.add_argument("--scissor", help="Apply_scissor_operator_to_virtual_states_no, I_am_not_happy_with_is_the, but_it_was_requested.", type=float)
args = parser.parse_args()

directory = os.path.basename(os.getcwd())
directory_colored = '\033[92m' + directory + '\033[0m'

### Get the input data
ebsfile = args.infile
ebs_data = np.loadtxt(ebsfile)

### Constants, set to a eV, A, s unit system consistent with the
input
hbar = 6.58211928e-16
m_e = 9.10938291e-31*6.24150974e-2

### Values
EP = 24.1
P_0 = hbar*sqrt(EP/(2*m_e))
g1_0 = 6.85
g2_0 = 2.10

```



```

g3_0 = 2.90
gc_0 = 7.52

k_cut = 0.1

### Definitions – the quality of the fit is assessed by a ”
weighted sum of error squares”. The weighting ensures that k-
points close to Gamma exert a stronger influence, while the
square root of the distance makes this weighting fall off weaker
than with linear weighting.

def delta_e_weighted(kpts, reference, trial):
    delta = 0.0
    for i in range(len(kpts)):
        delta = delta + np.sum((reference[i]-trial[i])**2)*(1-sqrt
            (np.dot(kpts[i], kpts[i]))/k_cut)
    return delta;

###

k_dist = ebs_data[:,0]
k_coord = ebs_data[:,1:4]
ebs_energies = ebs_data[:,4:]

### Get some parameters from the Gamma-point. Shifting neccessary,
since the valence band maximum will not be zero (required for
kp).
gamma_found = False
while gamma_found == False:
    for pt in range(len(k_coord)):
        if np.dot(k_coord[pt], k_coord[pt]) == 0:
            EVBM = ebs_energies[pt,5]
            Eg = ebs_energies[pt,6] - ebs_energies[pt,5]
            DeltaSO = ebs_energies[pt,2] - ebs_energies[pt,1]
            gamma_found = True

ebs_energies = ebs_energies - EVBM

### Apply scissor shift (if we must)
if args.scissor:
    scissor_shift = args.scissor
    Eg = Eg + scissor_shift
    for pt in range(len(k_coord)):
        ebs_energies[pt,6] = ebs_energies[pt,6] + scissor_shift
        ebs_energies[pt,7] = ebs_energies[pt,7] + scissor_shift

### Limit ”fitting sphere” to vicinity of Gamma.
fit_points = []

```

```

fit_energies = []

for pt in range(len(k_coord)):
    if sqrt(np.dot(k_coord[pt], k_coord[pt])) < k_cut:
        fit_points.append(k_coord[pt])
        fit_energies.append(ebs_energies[pt])

fit_points = np.array(fit_points)
fit_energies = np.array(fit_energies)

### Get initial parameters
kpeigvals = np.array(kpsolve_8band_noloewdin(g1_0, g2_0, g3_0,
        gc_0, P_0, DeltaSO, Eg, fit_points[:,0], fit_points[:,1],
        fit_points[:,2]))

delta_0_w = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies, kpeigvals)

print("Weighted_Delta_0_=" + str(delta_0_w))

delta = delta_0_w
last_delta = delta + 1
g1, g2, g3, gc, P = g1_0, g2_0, g3_0, gc_0, P_0

stepsize = 0.1
step = 0
kxs = fit_points[:,0]
kys = fit_points[:,1]
kzs = fit_points[:,2]

kppar = open('kp-parameters.txt', 'w')
kppar.write("Delta0:_" + str(delta_0_w) + "\n")

### The pre-loop is guided and will yield the same result for a
given set of starting parameters (and yes, I now this is messy
...)
while abs(delta - last_delta) > 0.001*delta_0_w:
    step = step + 1
    last_delta = delta
    g1t_plus = g1 + g1*stepsize
    g1t_minus = g1 - g1*stepsize
    trial_kp_plus = kpsolve_8band_noloewdin(g1t_plus, g2, g3, gc,
        P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    trial_kp_minus = kpsolve_8band_noloewdin(g1t_minus, g2, g3, gc,
        P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_plus)
    delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_minus)

```

```

    if delta_t_plus < delta:
        g1 = g1t_plus
        delta = delta_t_plus
    elif delta_t_minus < delta:
        g1 = g1t_minus
        delta = delta_t_minus
    g2t_plus = g2 + g2*stepsize
    g2t_minus = g2 - g2*stepsize
    trial_kp_plus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2t_plus, g3, gc,
        P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    trial_kp_minus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2t_minus, g3, gc,
        , P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_plus)
    delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_minus)
    if delta_t_plus < delta:
        g2 = g2t_plus
        delta = delta_t_plus
    elif delta_t_minus < delta:
        g2 = g2t_minus
        delta = delta_t_minus
    Pt_plus = P + P*stepsize
    Pt_minus = P - P*stepsize
    trial_kp_plus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3, gc,
        Pt_plus, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    trial_kp_minus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3, gc,
        Pt_minus, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_plus)
    delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_minus)
    if delta_t_plus < delta:
        P = Pt_plus
        delta = delta_t_plus
    elif delta_t_minus < delta:
        P = Pt_minus
        delta = delta_t_minus
    print(step, delta)

print(step, delta, g1, g2, g3, gc, (P/hbar)**2*2*m_e)
last_delta = delta + 1

while abs(delta-last_delta) > 0.001*delta_0_w:
    step = step + 1
    last_delta = delta
    g3t_plus = g3 + g3*stepsize
    g3t_minus = g3 - g3*stepsize

```

```

trial_kp_plus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3t_plus, gc,
    P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
trial_kp_minus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3t_minus, gc
    , P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
    trial_kp_plus)
delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
    trial_kp_minus)
if delta_t_plus < delta:
    g3 = g3t_plus
    delta = delta_t_plus
elif delta_t_minus < delta:
    g3 = g3t_minus
    delta = delta_t_minus
print(step, delta, g3)

print(step, delta, g1, g2, g3, gc, (P/hbar)**2*2*m_e)

while abs(delta-last_delta) > 0.001*delta_0_w:
    step = step + 1
    last_delta = delta
    gct_plus = gc + gc*stepsize
    gct_minus = gc - gc*stepsize
    trial_kp_plus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3, gct_plus,
        P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    trial_kp_minus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3, gct_minus
        , P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_plus)
    delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_minus)
    if delta_t_plus < delta:
        gc = gct_plus
        delta = delta_t_plus
    elif delta_t_minus < delta:
        gc = gct_minus
        delta = delta_t_minus
    print(step, delta)

print(step, delta, g1, g2, g3, gc, (P/hbar)**2*2*m_e)
int_kpresult = np.array(kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3, gc, P,
    DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs))
int_delta = delta

kppar.write('Intermediate_results:\n')
intermediate_params = ('_gamma1:', g1, '_gamma2:', g2, '_gamma3:
    ', g3, '_gammac:', gc, '_EP:', (P/hbar)**2*2*m_e)
kppar.write(str(intermediate_params)+'\n')

```

```

### Now try to squeeze out better parameters with some random
    variations; not too many steps should be required.
step = 0
while step < 1000:
    step = step + 1
    stepsize = randint(-500,500)/100000
    g1t_plus = g1 + g1*stepsize
    g1t_minus = g1 - g1*stepsize
    trial_kp_plus = kpsolve_8band_noloewdin(g1t_plus, g2, g3, gc,
        P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    trial_kp_minus = kpsolve_8band_noloewdin(g1t_minus, g2, g3, gc
        , P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_plus)
    delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_minus)
    if delta_t_plus < delta:
        g1 = g1t_plus
        delta = delta_t_plus
    elif delta_t_minus < delta:
        g1 = g1t_minus
        delta = delta_t_minus
    g2t_plus = g2 + g2*stepsize
    g2t_minus = g2 - g2*stepsize
    trial_kp_plus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2t_plus, g3, gc,
        P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    trial_kp_minus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2t_minus, g3, gc
        , P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_plus)
    delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_minus)
    if delta_t_plus < delta:
        g2 = g2t_plus
        delta = delta_t_plus
    elif delta_t_minus < delta:
        g2 = g2t_minus
        delta = delta_t_minus
    gct_plus = gc + gc*stepsize
    gct_minus = gc - gc*stepsize
    trial_kp_plus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3, gct_plus,
        P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    trial_kp_minus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3, gct_minus
        , P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
    delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points, fit_energies,
        trial_kp_plus)

```

```

delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points , fit_energies ,
    trial_kp_minus)
if delta_t_plus < delta:
    gc = gct_plus
    delta = delta_t_plus
elif delta_t_minus < delta:
    gc = gct_minus
    delta = delta_t_minus
Pt_plus = P + P*stepsize
Pt_minus = P - P*stepsize
trial_kp_plus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3, gc,
    Pt_plus, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
trial_kp_minus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3, gc,
    Pt_minus, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points , fit_energies ,
    trial_kp_plus)
delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points , fit_energies ,
    trial_kp_minus)
if delta_t_plus < delta:
    P = Pt_plus
    delta = delta_t_plus
elif delta_t_minus < delta:
    P = Pt_minus
    delta = delta_t_minus
g3t_plus = g3 + g3*stepsize
g3t_minus = g3 - g3*stepsize
trial_kp_plus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3t_plus, gc,
    P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
trial_kp_minus = kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3t_minus, gc,
    P, DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs)
delta_t_plus = delta_e_weighted(fit_points , fit_energies ,
    trial_kp_plus)
delta_t_minus = delta_e_weighted(fit_points , fit_energies ,
    trial_kp_minus)
if delta_t_plus < delta:
    g3 = g3t_plus
    delta = delta_t_plus
elif delta_t_minus < delta:
    g3 = g3t_minus
    delta = delta_t_minus
if step%50 == 0:
    print(step, delta)

print(step, delta, g1, g2, g3, gc, (P/hbar)**2*2*m_e)
fin_kpresult = np.array(kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3, gc, P,
    DeltaSO, Eg, kxs, kys, kzs))

kppar.write('Final_parameters:\n')

```

```

final_params = ('_gamma1:', g1, '_gamma2:', g2, '_gamma3:', g3,
                '_gamma4:', gc, '_EP:', (P/hbar)**2*2*m_e)
kppar.write(str(final_params)+'\n')
kppar.close()

fit_path = [0.0]
for k in range(1, len(fit_points)):
    k0 = fit_points[k-1]
    k1 = fit_points[k]
    fit_path.append(fit_path[k-1] + sqrt(np.dot(k1-k0, k1-k0)))

np.savetxt('fit_dftbands.dat', np.column_stack((fit_path,
    fit_energies)), fmt="%.6f", delimiter=',', newline='\n')
np.savetxt('intermed_kpbands.dat', np.column_stack((fit_path,
    int_kpresult)), fmt="%.6f", delimiter=',', newline='\n')
np.savetxt('final_kpbands.dat', np.column_stack((fit_path,
    fin_kpresult)), fmt="%.6f", delimiter=',', newline='\n')

plt.plot(fit_path, fit_energies, 'b.')
plt.plot(fit_path, int_kpresult, 'r.')
plt.plot(fit_path, fin_kpresult, 'y.')
plt.show()

```

#### A.2.4. ebs2kp-noloewdin-lmfit

Diese Variante kombiniert explizite Renormierung und die `lmfit`-Bibliothek.

```

#!/usr/bin/python
"""
Read an effective band structure prepared with ebsread.py from
BandUP EBS and fit kp-paramteres to reproduce it as good as
possible\n
Part of the VASP2kp-toolbox by Phil Rosenow.
"""

#
# Python routine to create and plot kp-bandstructures
#
# Written by Phil Rosenow
#

from __future__ import division
import sys
import os
from math import sqrt, pi
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import argparse

```

```

from kptools.hamiltonians import kpsolve_8band_noloewdin
from random import randint
from lmfit import minimize, Parameters

parser = argparse.ArgumentParser()
parser.add_argument("infile", help="Name of input file", type=str)
parser.add_argument("--plot", help="Toggle saving the plot",
                    action="store_true")
parser.add_argument("--scissor", help="Apply scissor operator to virtual states - no, I am not happy with is the, but it was requested.", type=float)
args = parser.parse_args()

directory = os.path.basename(os.getcwd())
directory_colored = '\033[92m' + directory + '\033[0m'

### Get the input data
ebsfile = args.infile
ebs_data = np.loadtxt(ebsfile)

### Constants, set to a eV, Å, s unit system consistent with the input
hbar = 6.58211928e-16
m_e = 9.10938291e-31*6.24150974e-2

### Values
EP = 24.1
P_0 = hbar*sqrt(EP/(2*m_e))
g1_0 = 6.85
g2_0 = 2.10
g3_0 = 2.90
gc_0 = 4.779466

k_cut = 0.1

### Definitions – the quality of the fit is assessed by a "weighted sum of error squares". The weighting ensures that k-points close to Gamma exert a stronger influence, while the square root of the distance makes this weighting fall off weaker than with linear weighting.

def delta_e_weighted(params, kpts, reference):
    g1 = params['g1'].value
    g2 = params['g2'].value
    g3 = params['g3'].value
    gc = params['gc'].value
    P = params['P'].value

```



```

trial = np.array(kpsolve_8band_noloewdin(g1,g2,g3,gc,P,DeltaSO
    , Eg, kpts[:,0], kpts[:,1], kpts[:,2]))
delta = 0.0
for i in range(len(kpts)):
    delta = delta + ((reference[i]-trial[i])**2)*(1-sqrt(np.
        dot(kpts[i], kpts[i]))/k_cut)
return delta;

###

k_dist = ebs_data[:,0]
k_coord = ebs_data[:,1:4]
ebs_energies = ebs_data[:,4:]

### Get some parameters from the Gamma-point. Shifting neccessary,
since the valence band maximum will not be zero (required for
kp).
gamma_found = False
while gamma_found == False:
    for pt in range(len(k_coord)):
        if np.dot(k_coord[pt], k_coord[pt]) == 0:
            EVBM = ebs_energies[pt,5]
            Eg = ebs_energies[pt,6] - ebs_energies[pt,5]
            DeltaSO = ebs_energies[pt,2] - ebs_energies[pt,1]
            gamma_found = True

ebs_energies = ebs_energies - EVBM

### Apply scissor shift (if we must)
if args.scissor:
    scissor_shift = args.scissor
    Eg = Eg + scissor_shift
    for pt in range(len(k_coord)):
        ebs_energies[pt,6] = ebs_energies[pt,6] + scissor_shift
        ebs_energies[pt,7] = ebs_energies[pt,7] + scissor_shift

### Limit "fitting sphere" to vicinity of Gamma.
fit_points = []
fit_energies = []

for pt in range(len(k_coord)):
    if sqrt(np.dot(k_coord[pt], k_coord[pt])) < k_cut:
        fit_points.append(k_coord[pt])
        fit_energies.append(ebs_energies[pt])

fit_points = np.array(fit_points)
fit_energies = np.array(fit_energies)

```

```

### Get initial parameters
kpeigvals = np.array(kpsolve_8band_noloewdin(g1_0, g2_0, g3_0,
      gc_0, P_0, DeltaSO, Eg, fit_points[:,0], fit_points[:,1],
      fit_points[:,2]))
print((kpeigvals[0]-fit_energies[0])**2)

params = Parameters()
params.add('g1', value=g1_0)
params.add('g2', value=g2_0)
params.add('g3', value=g3_0)
params.add('gc', value=gc_0)
params.add('P', value=P_0)
out = minimize(delta_e_weighted, params, args=(fit_points,
      fit_energies))

g1_f = out.params['g1'].value
g2_f = out.params['g2'].value
g3_f = out.params['g3'].value
gc_f = out.params['gc'].value
P_f = out.params['P'].value
EP_f = (P_f/hbar)**2*2*m_e

outparams = [g1_f, g2_f, g3_f, gc_f, EP_f]
print(outparams)

kpbands = kpsolve_8band_noloewdin(g1_f, g2_f, g3_f, gc_f, P_f,
      DeltaSO, Eg, fit_points[:,0], fit_points[:,1], fit_points[:,2])

kppar = open('kp-parameters.txt', 'w')
kppar.write("kp-parameters_from_fit:\n")
kppar.write("gamma_1, _gamma_2, _gamma_3, _gamma_c, _EP\n")
kppar.write(str(outparams)+"\n")
kppar.close()

fit_path = [0.0]
for k in range(1, len(fit_points)):
    k0 = fit_points[k-1]
    k1 = fit_points[k]
    fit_path.append(fit_path[k-1] + sqrt(np.dot(k1-k0, k1-k0)))

np.savetxt('fit_dftbands.dat', np.column_stack((fit_path,
      fit_energies)), fmt="%.6f", delimiter='_', newline='\n')
np.savetxt('kpbands.dat', np.column_stack((fit_path, kpbands)),
      fmt="%.6f", delimiter='_', newline='\n')

plt.plot(fit_path, fit_energies, 'b.')
plt.plot(fit_path, kpbands, 'y.')
plt.show()

```

## A.3. Die kptools-Bibliothek

Diese Skripte müssen in einem Ordner kptools mit einer leeren `__init__.py`-Datei vorgelegt werden und werden von den oben aufgeführten Skripten aufgerufen.

### A.3.1. readwrite.py

In dieser Komponente werden häufig verwendete Funktionen zum Einlesen der BandUP-Parameter-Datei `energy-info.in` und der EBS definiert.

```
"""
```

```
Reading and writing routines for kp tools
```

```
"""
```

```
import numpy as np
```

```
def read_energy_info():
    enerfile = open('energy_info.in', 'r')
    efermi = float(enerfile.readline())
    en_start = float(enerfile.readline())
    en_stop = float(enerfile.readline())
    en_step = float(enerfile.readline())
    enerfile.close()
    return(efermi, en_start, en_stop, en_step)

def ebsread(infile, neps):
    """Reads effective band structure from infile, also requires
    neps (number of energy values)"""
    lines = []
    with open(infile) as inp:
        for line in inp:
            lines.append(line.split())
    lines = lines[6:]
    nkpts = len(lines)/neps
    k_path = [float(lines[i*neps][0]) for i in range(nkpts)]
    k_points = [[float(lines[i*neps][1]), float(lines[i*neps][2]),
                    float(lines[i*neps][3])] for i in range(nkpts)]
    specweight = np.zeros((neps, nkpts), dtype=float)
    for i in range(nkpts):
        for j in range(neps):
            specweight[-j, i] = float(lines[i*neps+j][5])
    return(k_path, k_points, specweight)
```

### A.3.2. bandcenters.py

Die hierin definierten Funktionen werden von `ebsread.py` zum Mitteln der effektiven Bänder und zur Bestimmung der Bandschwerpunkte verwendet.

```
"""
Find centres of effective bands; loosely based on routine from
BandUP
"""

import numpy as np
import math
import sys
import os
import heapq

def averaging(energies, weights):
    average = np.average(energies, weights=weights)
    variance = np.average((energies-average)**2, weights=weights)
    return average, np.sqrt(variance)

def find_bandcenters(specweight, k_path, energies, de,
                    groupingfactor):
    k_points = []
    band_centers = []
    band_spreads = []
    band_weights = []
    min_specfunc = 1e-5
    for i in range(len(k_path)):
        point_weights = []
        point_energies = []
        inp_data = specweight[:, -1, i]
        for j in range(len(energies)):
            value = inp_data[j]
            if value > min_specfunc:
                point_weights.append(value)
                point_energies.append(energies[j])
            else:
                pass
        weight_groups = []
        energy_groups = []
        energy_group = [point_energies[0]]
        weight_group = [point_weights[0]]
        for e in range(1, len(point_energies)):
            if point_energies[e] - point_energies[e-1] <=
                groupingfactor[i]*de: # factor to avert rounding
                errors and improve grouping, made k-dependent
                energy_group.append(point_energies[e])
```

```

        weight_group.append(point_weights[e])
    else:
        weight_groups.append(np.array(weight_group))
        energy_groups.append(np.array(energy_group))
        weight_group = [point_weights[e]]
        energy_group = [point_energies[e]]
point_band_centers = []
point_band_spreads = []
point_band_weights = []
for group in range(len(energy_groups)):
    center, spread = averaging(energy_groups[group], weights=
        weight_groups[group])
    point_band_centers.append(center)
    point_band_spreads.append(spread)
    point_band_weights.append(np.sum(weight_groups[group]))
band_centers.append(point_band_centers)
band_spreads.append(point_band_spreads)
band_weights.append(point_band_weights)
return band_centers, band_spreads, band_weights

```

### A.3.3. hamiltonians.py

Wie der Name andeutet, sind in dieser Datei die Hamilton-Operatoren definiert. Dabei sind auch CBAC- und VBCA-Operatoren enthalten.

```

'''

```

```

Collection of kp-Hamiltonians
'''

```

```

from __future__ import division
from math import sqrt, pi
import numpy as np
from scipy import linalg

m0 = 9.10938291e-31*6.24150974e-2
hbar = 6.58211928e-16

def kpsolve_8band(g1, g2, g3, gc, P, DeltaSO, Eg, xvals, yvals,
    zvals):
    """solves_8_band_kp-Hamiltonian_for_given_parameters"""
    kpeigvs = []
    for i in range(len(xvals)):
        kx = xvals[i]
        ky = yvals[i]
        kz = zvals[i]

        h_11 = -DeltaSO - hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)

```

```

h_12 = 0
h_13 = hbar**2/m0*sqrt(3/2)*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_14 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_15 = 3/sqrt(2)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx-1j*ky)
h_16 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt(6)*
      hbar**2/m0*g3*kx*ky
h_17 = 1j/sqrt(3)*P*kz
h_18 = 1j/sqrt(3)*P*(kx-1j*ky)

h_21 = 0
h_22 = -DeltaSO - hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)
h_23 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt(6)*
      hbar**2/m0*g3*kx*ky
h_24 = -3/sqrt(2)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_25 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_26 = -hbar**2/m0*sqrt(3/2)*g3*kz*(kx-1j*ky)
h_27 = 1j/sqrt(3)*P*(kx+1j*ky)
h_28 = -1j/sqrt(3)*P*kz

h_31 = hbar**2/m0*sqrt(3/2)*g3*kz*(kx-1j*ky)
h_32 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt(6)*
      hbar**2/m0*g3*kx*ky
h_33 = -hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)-hbar**2/(2*
      m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_34 = sqrt(3)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx-1j*ky)
h_35 = -sqrt(3)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt(3)*
      g3*hbar**2/m0*kx*ky
h_36 = 0
h_37 = -1j/sqrt(2)*P*(kx-1j*ky)
h_38 = 0

h_41 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_42 = -3*hbar**2/(sqrt(2)*m0)*g3*kz*(kx-1j*ky)
h_43 = sqrt(3)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_44 = -hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)+hbar**2/(2*
      m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_45 = 0
h_46 = -sqrt(3)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt(3)*
      hbar**2/m0*g3*kx*ky
h_47 = 1j*sqrt(2/3)*P*kz
h_48 = -1j/sqrt(6)*P*(kx-1j*ky)

h_51 = 3/sqrt(2)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_52 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_53 = -sqrt(3)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt(3)*
      g3*hbar**2/m0*kx*ky
h_54 = 0

```

```

h_55 = -hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)+hbar**2/(2*
    m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_56 = -sqrt(3)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx-1j*ky)
h_57 = -1j/sqrt(6)*P*(kx+1j*ky)
h_58 = -1j*sqrt(2/3)*P*kz

h_61 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt(6)*
    hbar**2/m0*g3*kx*ky
h_62 = -hbar**2/m0*sqrt(3/2)*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_63 = 0
h_64 = -sqrt(3)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt(3)
    *hbar**2/m0*g3*kx*ky
h_65 = -sqrt(3)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_66 = -hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)-hbar**2/(2*
    m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_67 = 0
h_68 = -1j/sqrt(2)*P*(kx+1j*ky)

h_71 = -1j/sqrt(3)*P*kz
h_72 = -1j/sqrt(3)*P*(kx-1j*ky)
h_73 = 1j/sqrt(2)*P*(kx+1j*ky)
h_74 = -1j*sqrt(2/3)*P*kz
h_75 = 1j/sqrt(6)*P*(kx-1j*ky)
h_76 = 0
h_77 = Eg+gc*hbar**2/m0*(kx**2+ky**2+kz**2)
h_78 = 0

h_81 = -1j/sqrt(3)*P*(kx+1j*ky)
h_82 = 1j/sqrt(3)*P*kz
h_83 = 0
h_84 = 1j/sqrt(6)*P*(kx+1j*ky)
h_85 = 1j*sqrt(2/3)*P*kz
h_86 = 1j/sqrt(2)*P*(kx-1j*ky)
h_87 = 0
h_88 = Eg+gc*hbar**2/m0*(kx**2+ky**2+kz**2)

H = np.array([[h_11, h_12, h_13, h_14, h_15, h_16, h_17,
    h_18], [h_21, h_22, h_23, h_24, h_25, h_26, h_27, h_28
    ], [h_31, h_32, h_33, h_34, h_35, h_36, h_37, h_38], [
    h_41, h_42, h_43, h_44, h_45, h_46, h_47, h_48], [h_51,
    h_52, h_53, h_54, h_55, h_56, h_57, h_58], [h_61, h_62
    , h_63, h_64, h_65, h_66, h_67, h_68], [h_71, h_72,
    h_73, h_74, h_75, h_76, h_77, h_78], [h_81, h_82, h_83,
    h_84, h_85, h_86, h_87, h_88]])

la = linalg.eigvalsh(H)
kpeigvs.append(la)
return kpeigvs;

```

```

def kpsolve_cbac(g1, g2, g3, gc, P, DECB, ECBI, ac):
    "solves_conduction_band_anticrossing_kp-Hamiltonian_for_given_
    parameters"
    kpeigvs = []
    for i in range(len(xvals)):
        kx = xvals[i]
        ky = yvals[i]
        kz = zvals[i]

        h_0101 = -DeltaSO - hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)
        h_0102 = 0
        h_0103 = hbar**2/m0*sqrt(3/2)*g3*kz*(kx+1j*ky)
        h_0104 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
        h_0105 = 3/sqrt(2)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx-1j*ky)
        h_0106 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt
            (6)*hbar**2/m0*g3*kx*ky
        h_0107 = 1j/sqrt(3)*P*kz
        h_0108 = 1j/sqrt(3)*P*(kx-1j*ky)
        h_0109 = 0
        h_0110 = 0

        h_0201 = 0
        h_0202 = -DeltaSO - hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)
        h_0203 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt
            (6)*hbar**2/m0*g3*kx*ky
        h_0204 = -3/sqrt(2)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx+1j*ky)
        h_0205 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
        h_0206 = -hbar**2/m0*sqrt(3/2)*g3*kz*(kx-1j*ky)
        h_0207 = 1j/sqrt(3)*P*(kx+1j*ky)
        h_0208 = -1j/sqrt(3)*P*kz
        h_0209 = 0
        h_0210 = 0

        h_0301 = hbar**2/m0*sqrt(3/2)*g3*kz*(kx-1j*ky)
        h_0302 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt
            (6)*hbar**2/m0*g3*kx*ky
        h_0303 = -hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)-hbar
            **2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
        h_0304 = sqrt(3)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx-1j*ky)
        h_0305 = -sqrt(3)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt
            (3)*g3*hbar**2/m0*kx*ky
        h_0306 = 0
        h_0307 = -1j/sqrt(2)*P*(kx-1j*ky)
        h_0308 = 0
        h_0309 = 0
        h_0310 = 0

```



```

h_0401 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_0402 = -3*hbar**2/(sqrt(2)*m0)*g3*kz*(kx-1j*ky)
h_0403 = sqrt(3)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_0404 = -hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)+hbar
**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_0405 = 0
h_0406 = -sqrt(3)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt
(3)*hbar**2/m0*g3*kx*ky
h_0407 = 1j*sqrt(2/3)*P*kz
h_0408 = -1j/sqrt(6)*P*(kx-1j*ky)
h_0409 = 0
h_0410 = 0

h_0501 = 3/sqrt(2)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_0502 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_0503 = -sqrt(3)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt
(3)*g3*hbar**2/m0*kx*ky
h_0504 = 0
h_0505 = -hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)+hbar
**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_0506 = -sqrt(3)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx-1j*ky)
h_0507 = -1j/sqrt(6)*P*(kx+1j*ky)
h_0508 = -1j*sqrt(2/3)*P*kz
h_0509 = 0
h_0510 = 0

h_0601 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt
(6)*hbar**2/m0*g3*kx*ky
h_0602 = -hbar**2/m0*sqrt(3/2)*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_0603 = 0
h_0604 = -sqrt(3)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt
(3)*hbar**2/m0*g3*kx*ky
h_0605 = -sqrt(3)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_0606 = -hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)-hbar
**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_0607 = 0
h_0608 = -1j/sqrt(2)*P*(kx+1j*ky)
h_0609 = 0
h_0610 = 0

h_0701 = -1j/sqrt(3)*P*kz
h_0702 = -1j/sqrt(3)*P*(kx-1j*ky)
h_0703 = 1j/sqrt(2)*P*(kx+1j*ky)
h_0704 = -1j*sqrt(2/3)*P*kz
h_0705 = 1j/sqrt(6)*P*(kx-1j*ky)
h_0706 = 0
h_0707 = Eg+gc*hbar**2/m0*(kx**2+ky**2+kz**2)

```

```

h_0708 = 0
h_0709 = -ac * sqrt(dop)
h_0710 = 0

h_0801 = -1j / sqrt(3) * P * (kx + 1j * ky)
h_0802 = 1j / sqrt(3) * P * kz
h_0803 = 0
h_0804 = 1j / sqrt(6) * P * (kx + 1j * ky)
h_0805 = 1j * sqrt(2/3) * P * kz
h_0806 = 1j / sqrt(2) * P * (kx - 1j * ky)
h_0807 = 0
h_0808 = Eg + gc * hbar ** 2 / m0 * (kx ** 2 + ky ** 2 + kz ** 2)
h_0809 = 0
h_0810 = -ac * sqrt(dop)

h_0901 = 0
h_0902 = 0
h_0903 = 0
h_0904 = 0
h_0905 = 0
h_0906 = 0
h_0907 = 0
h_0908 = 0
h_0909 = ECBI - DECB * dop # + bc * ph
h_0910 = 0

h_1001 = 0
h_1002 = 0
h_1003 = 0
h_1004 = 0
h_1005 = 0
h_1006 = 0
h_1007 = 0
h_1008 = 0
h_1009 = 0
h_1010 = ECBI - DECB * dop # + bc * ph

H = np.array([ [h_0101, h_0102, h_0103, h_0104, h_0105,
                h_0106, h_0107, h_0108, h_0109, h_0110], [h_0201,
                h_0202, h_0203, h_0204, h_0205, h_0206, h_0207, h_0208,
                h_0209, h_0210], [h_0301, h_0302, h_0303, h_0304,
                h_0305, h_0306, h_0307, h_0308, h_0309, h_0310], [
                h_0401, h_0402, h_0403, h_0404, h_0405, h_0406, h_0407,
                h_0408, h_0409, h_0410], [h_0501, h_0502, h_0503,
                h_0504, h_0505, h_0506, h_0507, h_0508, h_0509, h_0510
                ], [h_0601, h_0602, h_0603, h_0604, h_0605, h_0606,
                h_0607, h_0608, h_0609, h_0610], [h_0701, h_0702,
                h_0703, h_0704, h_0705, h_0706, h_0707, h_0708, h_0709,

```

```

        h_0710], [h_0801, h_0802, h_0803, h_0804, h_0805,
        h_0806, h_0807, h_0808, h_0809, h_0810], [h_0901,
        h_0902, h_0903, h_0904, h_0905, h_0906, h_0907, h_0908,
        h_0909, h_0910], [h_1001, h_1002, h_1003, h_1004,
        h_1005, h_1006, h_1007, h_1008, h_1009, h_1010]])

    la = linalg.eigvalsh(H)
    kpeigvs.append(la)
return kpeigvs;

def kpsolve_cbac(DES0, DELH, DEHH, ES0I, ELHI, EHHI, av):
    "solves_conduction_band_anticrossing_kp-Hamiltonian_for_given_
    parameters"
    kpeigvs = []
    for i in range(len(xvals)):
        kx = xvals[i]
        ky = yvals[i]
        kz = zvals[i]

        h_0101 = -DeltaSO - hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)
        - DES0*dop
        h_0102 = 0
        h_0103 = hbar**2/m0*sqrt(3/2)*g3*kz*(kx+1j*ky)
        h_0104 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
        h_0105 = 3/sqrt(2)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx-1j*ky)
        h_0106 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt
        (6)*hbar**2/m0*g3*kx*ky
        h_0107 = 1j/sqrt(3)*P*kz
        h_0108 = 1j/sqrt(3)*P*(kx-1j*ky)
        h_0109 = av*sqrt(dop)
        h_0110 = 0
        h_0111 = 0
        h_0112 = 0
        h_0113 = 0
        h_0114 = 0

        h_0201 = 0
        h_0202 = -DeltaSO - hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)
        - DES0*dop
        h_0203 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt
        (6)*hbar**2/m0*g3*kx*ky
        h_0204 = -3/sqrt(2)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx+1j*ky)
        h_0205 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
        h_0206 = -hbar**2/m0*sqrt(3/2)*g3*kz*(kx-1j*ky)
        h_0207 = 1j/sqrt(3)*P*(kx+1j*ky)
        h_0208 = -1j/sqrt(3)*P*kz
        h_0209 = 0

```

```

h_0210 = av*sqrt(dop)
h_0211 = 0
h_0212 = 0
h_0213 = 0
h_0214 = 0

h_0301 = hbar**2/m0*sqrt(3/2)*g3*kz*(kx-1j*ky)
h_0302 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt
(6)*hbar**2/m0*g3*kx*ky
h_0303 = -hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)-hbar
**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2) + DEHH*dop
h_0304 = sqrt(3)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx-1j*ky)
h_0305 = -sqrt(3)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt
(3)*g3*hbar**2/m0*kx*ky
h_0306 = 0
h_0307 = -1j/sqrt(2)*P*(kx-1j*ky)
h_0308 = 0
h_0309 = 0
h_0310 = 0
h_0311 = av*sqrt(dop)
h_0312 = 0
h_0313 = 0
h_0314 = 0

h_0401 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_0402 = -3*hbar**2/(sqrt(2)*m0)*g3*kz*(kx-1j*ky)
h_0403 = sqrt(3)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_0404 = -hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)+hbar
**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2) + DELH*dop
h_0405 = 0
h_0406 = -sqrt(3)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt
(3)*hbar**2/m0*g3*kx*ky
h_0407 = 1j*sqrt(2/3)*P*kz
h_0408 = -1j/sqrt(6)*P*(kx-1j*ky)
h_0409 = 0
h_0410 = 0
h_0411 = 0
h_0412 = av*sqrt(dop)
h_0413 = 0
h_0414 = 0

h_0501 = 3/sqrt(2)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_0502 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_0503 = -sqrt(3)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt
(3)*g3*hbar**2/m0*kx*ky
h_0504 = 0
h_0505 = -hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)+hbar
**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2) + DELH*dop

```

```

h_0506 = -sqrt(3)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx-1j*ky)
h_0507 = -1j/sqrt(6)*P*(kx+1j*ky)
h_0508 = -1j*sqrt(2/3)*P*kz
h_0509 = 0
h_0510 = 0
h_0511 = 0
h_0512 = 0
h_0513 = av*sqrt(dop)
h_0514 = 0

h_0601 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt
(6)*hbar**2/m0*g3*kx*ky
h_0602 = -hbar**2/m0*sqrt(3/2)*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_0603 = 0
h_0604 = -sqrt(3)*hbar**2/(2*m0)*g2*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt
(3)*hbar**2/m0*g3*kx*ky
h_0605 = -sqrt(3)*hbar**2/m0*g3*kz*(kx+1j*ky)
h_0606 = -hbar**2/(2*m0)*g1*(kx**2+ky**2+kz**2)-hbar
**2/(2*m0)*g2*(kx**2+ky**2-2*kz**2) + DEHH*dop
h_0607 = 0
h_0608 = -1j/sqrt(2)*P*(kx+1j*ky)
h_0609 = 0
h_0610 = 0
h_0611 = 0
h_0612 = 0
h_0613 = 0
h_0614 = av*sqrt(dop)

h_0701 = -1j/sqrt(3)*P*kz
h_0702 = -1j/sqrt(3)*P*(kx-1j*ky)
h_0703 = 1j/sqrt(2)*P*(kx+1j*ky)
h_0704 = -1j*sqrt(2/3)*P*kz
h_0705 = 1j/sqrt(6)*P*(kx-1j*ky)
h_0706 = 0
h_0707 = Eg+gc*hbar**2/m0*(kx**2+ky**2+kz**2)
h_0708 = 0
h_0709 = 0
h_0710 = 0
h_0711 = 0
h_0712 = 0
h_0713 = 0
h_0714 = 0

h_0801 = -1j/sqrt(3)*P*(kx+1j*ky)
h_0802 = 1j/sqrt(3)*P*kz
h_0803 = 0
h_0804 = 1j/sqrt(6)*P*(kx+1j*ky)
h_0805 = 1j*sqrt(2/3)*P*kz

```

```

h_0806 = 1j / sqrt(2) * P * (kx - 1j * ky)
h_0807 = 0
h_0808 = Eg + gc * hbar ** 2 / m0 * (kx ** 2 + ky ** 2 + kz ** 2)
h_0809 = 0
h_0810 = 0
h_0811 = 0
h_0812 = 0
h_0813 = 0
h_0814 = 0

h_0901 = av * sqrt(dop)
h_0902 = 0
h_0903 = 0
h_0904 = 0
h_0905 = 0
h_0906 = 0
h_0907 = 0
h_0908 = 0
h_0909 = ESOI
h_0910 = 0
h_0911 = 0
h_0912 = 0
h_0913 = 0
h_0914 = 0

h_1001 = 0
h_1002 = av * sqrt(dop)
h_1003 = 0
h_1004 = 0
h_1005 = 0
h_1006 = 0
h_1007 = 0
h_1008 = 0
h_1009 = 0
h_1010 = ESOI
h_1011 = 0
h_1012 = 0
h_1013 = 0
h_1014 = 0

h_1101 = 0
h_1102 = 0
h_1103 = av * sqrt(dop)
h_1104 = 0
h_1105 = 0
h_1106 = 0
h_1107 = 0
h_1108 = 0

```

```

h_1109 = 0
h_1110 = 0
h_1111 = EHHI
h_1112 = 0
h_1113 = 0
h_1114 = 0

h_1201 = 0
h_1202 = 0
h_1203 = 0
h_1204 = av*sqrt(dop)
h_1205 = 0
h_1206 = 0
h_1207 = 0
h_1208 = 0
h_1209 = 0
h_1210 = 0
h_1211 = 0
h_1212 = EHHI
h_1213 = 0
h_1214 = 0

h_1301 = 0
h_1302 = 0
h_1303 = 0
h_1304 = 0
h_1305 = cv*sqrt(dop)
h_1306 = 0
h_1307 = 0
h_1308 = 0
h_1309 = 0
h_1310 = 0
h_1311 = 0
h_1312 = 0
h_1313 = ELHI
h_1314 = 0

h_1401 = 0
h_1402 = 0
h_1403 = 0
h_1404 = 0
h_1405 = 0
h_1406 = av*sqrt(dop)
h_1407 = 0
h_1408 = 0
h_1409 = 0
h_1410 = 0
h_1411 = 0

```

```

h_1412 = 0
h_1413 = 0
h_1414 = ELHI

H = np.array([[h_0101, h_0102, h_0103, h_0104, h_0105,
               h_0106, h_0107, h_0108, h_0109, h_0110, h_0111, h_0112,
               h_0113, h_0114], [h_0201, h_0202, h_0203, h_0204,
               h_0205, h_0206, h_0207, h_0208, h_0209, h_0210, h_0211,
               h_0212, h_0213, h_0214], [h_0301, h_0302, h_0303,
               h_0304, h_0305, h_0306, h_0307, h_0308, h_0309, h_0310,
               h_0311, h_0312, h_0313, h_0314], [h_0401, h_0402,
               h_0403, h_0404, h_0405, h_0406, h_0407, h_0408, h_0409,
               h_0410, h_0411, h_0412, h_0413, h_0414], [h_0501,
               h_0502, h_0503, h_0504, h_0505, h_0506, h_0507, h_0508,
               h_0509, h_0510, h_0511, h_0512, h_0513, h_0514], [
               h_0601, h_0602, h_0603, h_0604, h_0605, h_0606, h_0607,
               h_0608, h_0609, h_0610, h_0611, h_0612, h_0613, h_0614
               ], [h_0701, h_0702, h_0703, h_0704, h_0705, h_0706,
               h_0707, h_0708, h_0709, h_0710, h_0711, h_0712, h_0713,
               h_0714], [h_0801, h_0802, h_0803, h_0804, h_0805,
               h_0806, h_0807, h_0808, h_0809, h_0810, h_0811, h_0812,
               h_0813, h_0814], [h_0901, h_0902, h_0903, h_0904,
               h_0905, h_0906, h_0907, h_0908, h_0909, h_0910, h_0911,
               h_0912, h_0913, h_0914], [h_1001, h_1002, h_1003,
               h_1004, h_1005, h_1006, h_1007, h_1008, h_1009, h_1010,
               h_1011, h_1012, h_1013, h_1014], [h_1101, h_1102,
               h_1103, h_1104, h_1105, h_1106, h_1107, h_1108, h_1109,
               h_1110, h_1111, h_1112, h_1113, h_1114], [h_1201,
               h_1202, h_1203, h_1204, h_1205, h_1206, h_1207, h_1208,
               h_1209, h_1210, h_1211, h_1212, h_1213, h_1214], [
               h_1301, h_1302, h_1303, h_1304, h_1305, h_1306, h_1307,
               h_1308, h_1309, h_1310, h_1311, h_1312, h_1313, h_1314
               ], [h_1401, h_1402, h_1403, h_1404, h_1405, h_1406,
               h_1407, h_1408, h_1409, h_1410, h_1411, h_1412, h_1413,
               h_1414]])

la = linalg.eigvalsh(H)
kpeigvs.append(la)
return kpeigvs;

def kpsolve_8band_noloewdin(g1, g2, g3, gc, P, DeltaSO, Eg, xvals,
                             yvals, zvals):
    "solves_8_band_kp-Hamiltonian_for_given_parameters"
    kpeigvs = []
    for i in range(len(xvals)):
        kx = xvals[i]
        ky = yvals[i]

```



```

kz = zvals[i]

h_11 = -DeltaSO - hbar**2/(2*m0)*(g1-2*m0*P*P/3/hbar/hbar/Eg)*(kx**2+ky**2+kz**2)
h_12 = 0
h_13 = hbar**2/m0*sqrt(3/2)*(g3-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*kz*(kx+1j*ky)
h_14 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*(g2-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_15 = 3/sqrt(2)*hbar**2/m0*(g3-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*kz*(kx-1j*ky)
h_16 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*(g2-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt(6)*hbar**2/m0*(g3-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*kx*ky
h_17 = 1j/sqrt(3)*P*kz
h_18 = 1j/sqrt(3)*P*(kx-1j*ky)

h_21 = 0
h_22 = -DeltaSO - hbar**2/(2*m0)*(g1-2*m0*P*P/3/hbar/hbar/Eg)*(kx**2+ky**2+kz**2)
h_23 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*(g2-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt(6)*hbar**2/m0*(g3-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*kx*ky
h_24 = -3/sqrt(2)*hbar**2/m0*(g3-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*kz*(kx+1j*ky)
h_25 = sqrt(2)*hbar**2/(2*m0)*(g2-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_26 = -hbar**2/m0*sqrt(3/2)*(g3-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*kz*(kx-1j*ky)
h_27 = 1j/sqrt(3)*P*(kx+1j*ky)
h_28 = -1j/sqrt(3)*P*kz

h_31 = hbar**2/m0*sqrt(3/2)*(g3-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*kz*(kx-1j*ky)
h_32 = sqrt(6)*hbar**2/(2*m0)*(g2-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*(kx**2-ky**2)-1j*sqrt(6)*hbar**2/m0*(g3-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*kx*ky
h_33 = -hbar**2/(2*m0)*(g1-2*m0*P*P/3/hbar/hbar/Eg)*(kx**2+ky**2+kz**2)-hbar**2/(2*m0)*(g2-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*(kx**2+ky**2-2*kz**2)
h_34 = sqrt(3)*hbar**2/m0*(g3-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*kz*(kx-1j*ky)
h_35 = -sqrt(3)*hbar**2/(2*m0)*(g2-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*(kx**2-ky**2)+1j*sqrt(3)*(g3-2*m0*P*P/6/hbar/hbar/Eg)*hbar**2/m0*kx*ky
h_36 = 0
h_37 = -1j/sqrt(2)*P*(kx-1j*ky)
h_38 = 0

```

$$\begin{aligned}
h_{41} &= \sqrt{2} * \hbar^2 / (2 * m_0) * (g_2 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) \\
&\quad * (k_x^2 + k_y^2 - 2 * k_z^2) \\
h_{42} &= -3 * \hbar^2 / (\sqrt{2} * m_0) * (g_3 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) \\
&\quad * k_z * (k_x - 1j * k_y) \\
h_{43} &= \sqrt{3} * \hbar^2 / m_0 * (g_3 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) * k_z \\
&\quad * (k_x + 1j * k_y) \\
h_{44} &= -\hbar^2 / (2 * m_0) * (g_1 - 2 * m_0 * P * P / 3 / \hbar / \hbar / E_g) * (k_x \\
&\quad + k_y^2 + k_z^2) + \hbar^2 / (2 * m_0) * (g_2 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) * (k_x^2 + k_y^2 - 2 * k_z^2) \\
h_{45} &= 0 \\
h_{46} &= -\sqrt{3} * \hbar^2 / (2 * m_0) * (g_2 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) \\
&\quad * (k_x^2 - k_y^2) + 1j * \sqrt{3} * \hbar^2 / m_0 * (g_3 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) * k_x * k_y \\
h_{47} &= 1j * \sqrt{2/3} * P * k_z \\
h_{48} &= -1j / \sqrt{6} * P * (k_x - 1j * k_y) \\
\\
h_{51} &= 3 / \sqrt{2} * \hbar^2 / m_0 * (g_3 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) * \\
&\quad k_z * (k_x + 1j * k_y) \\
h_{52} &= \sqrt{2} * \hbar^2 / (2 * m_0) * (g_2 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) \\
&\quad * (k_x^2 + k_y^2 - 2 * k_z^2) \\
h_{53} &= -\sqrt{3} * \hbar^2 / (2 * m_0) * (g_2 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) \\
&\quad * (k_x^2 - k_y^2) - 1j * \sqrt{3} * \hbar^2 / m_0 * (g_3 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) \\
&\quad * \hbar^2 / m_0 * k_x * k_y \\
h_{54} &= 0 \\
h_{55} &= -\hbar^2 / (2 * m_0) * (g_1 - 2 * m_0 * P * P / 3 / \hbar / \hbar / E_g) * (k_x \\
&\quad + k_y^2 + k_z^2) + \hbar^2 / (2 * m_0) * (g_2 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) * (k_x^2 + k_y^2 - 2 * k_z^2) \\
h_{56} &= -\sqrt{3} * \hbar^2 / m_0 * (g_3 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) * k_z \\
&\quad * (k_x - 1j * k_y) \\
h_{57} &= -1j / \sqrt{6} * P * (k_x + 1j * k_y) \\
h_{58} &= -1j * \sqrt{2/3} * P * k_z \\
\\
h_{61} &= \sqrt{6} * \hbar^2 / (2 * m_0) * (g_2 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) \\
&\quad * (k_x^2 - k_y^2) + 1j * \sqrt{6} * \hbar^2 / m_0 * (g_3 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) * k_x * k_y \\
h_{62} &= -\hbar^2 / m_0 * \sqrt{3/2} * (g_3 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) * \\
&\quad k_z * (k_x + 1j * k_y) \\
h_{63} &= 0 \\
h_{64} &= -\sqrt{3} * \hbar^2 / (2 * m_0) * (g_2 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) \\
&\quad * (k_x^2 - k_y^2) - 1j * \sqrt{3} * \hbar^2 / m_0 * (g_3 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) * k_x * k_y \\
h_{65} &= -\sqrt{3} * \hbar^2 / m_0 * (g_3 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) * k_z \\
&\quad * (k_x + 1j * k_y) \\
h_{66} &= -\hbar^2 / (2 * m_0) * (g_1 - 2 * m_0 * P * P / 3 / \hbar / \hbar / E_g) * (k_x \\
&\quad + k_y^2 + k_z^2) - \hbar^2 / (2 * m_0) * (g_2 - 2 * m_0 * P * P / 6 / \hbar / \hbar / E_g) * (k_x^2 + k_y^2 - 2 * k_z^2) \\
h_{67} &= 0
\end{aligned}$$

```

h_68 = -1j / sqrt(2) * P * (kx+1j * ky)

h_71 = -1j / sqrt(3) * P * kz
h_72 = -1j / sqrt(3) * P * (kx-1j * ky)
h_73 = 1j / sqrt(2) * P * (kx+1j * ky)
h_74 = -1j * sqrt(2/3) * P * kz
h_75 = 1j / sqrt(6) * P * (kx-1j * ky)
h_76 = 0
h_77 = Eg + (gc - 1/3 * (2 * m0 * P * P / Eg / hbar / hbar + 2 * m0 * P * P / (hbar *
    hbar * (Eg + DeltaSO)))) * hbar ** 2 / m0 * (kx ** 2 + ky ** 2 + kz ** 2)
h_78 = 0

h_81 = -1j / sqrt(3) * P * (kx+1j * ky)
h_82 = 1j / sqrt(3) * P * kz
h_83 = 0
h_84 = 1j / sqrt(6) * P * (kx+1j * ky)
h_85 = 1j * sqrt(2/3) * P * kz
h_86 = 1j / sqrt(2) * P * (kx-1j * ky)
h_87 = 0
h_88 = Eg + (gc - 1/3 * (2 * m0 * P * P / Eg / hbar / hbar + 2 * m0 * P * P / (hbar *
    hbar * (Eg + DeltaSO)))) * hbar ** 2 / m0 * (kx ** 2 + ky ** 2 + kz ** 2)

H = np.array([[h_11, h_12, h_13, h_14, h_15, h_16, h_17,
    h_18], [h_21, h_22, h_23, h_24, h_25, h_26, h_27, h_28
    ], [h_31, h_32, h_33, h_34, h_35, h_36, h_37, h_38], [
    h_41, h_42, h_43, h_44, h_45, h_46, h_47, h_48], [h_51,
    h_52, h_53, h_54, h_55, h_56, h_57, h_58], [h_61, h_62
    , h_63, h_64, h_65, h_66, h_67, h_68], [h_71, h_72,
    h_73, h_74, h_75, h_76, h_77, h_78], [h_81, h_82, h_83,
    h_84, h_85, h_86, h_87, h_88]])

la = linalg.eigvalsh(H)
kpeigvs.append(la)
return kpeigvs;

```



## B. Zusätzliche Bandstrukturen

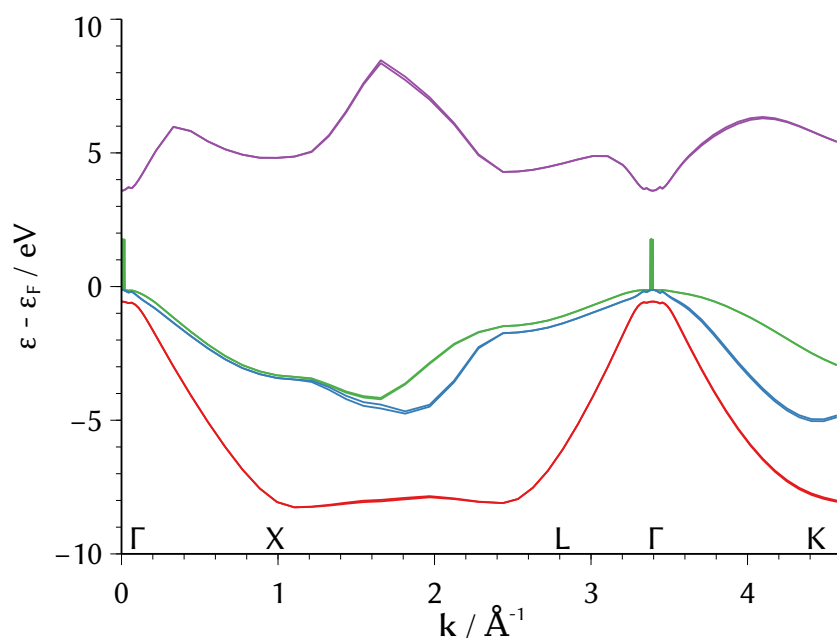


Abbildung B.1.: Bandstruktur von GaAs mit RSHXLDA.

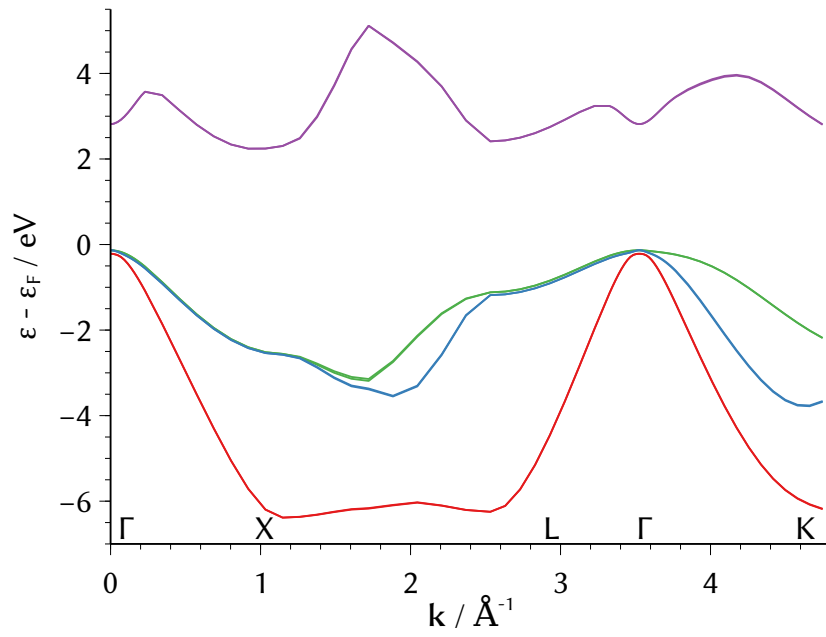


Abbildung B.2.: Bandstruktur von GaP mit TB09.

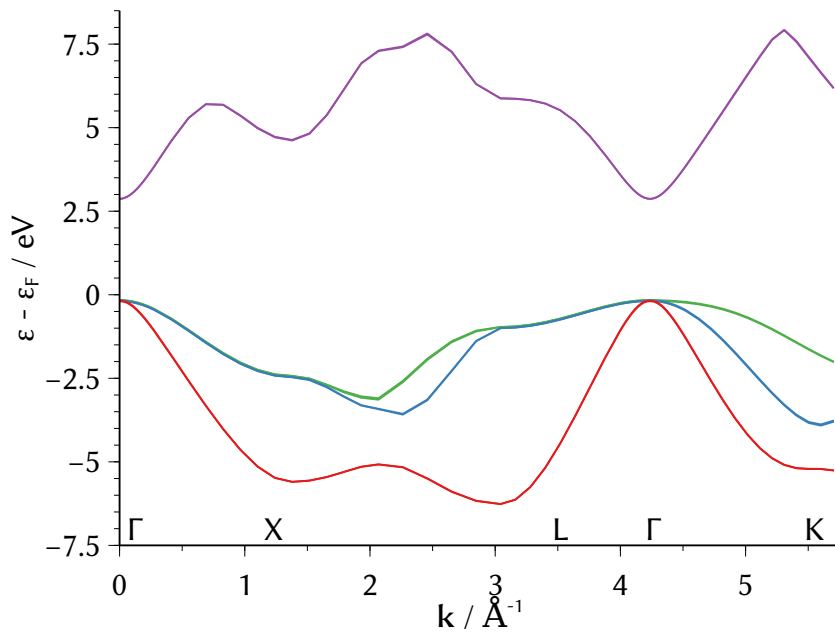


Abbildung B.3.: Bandstruktur von GaN mit TB09.

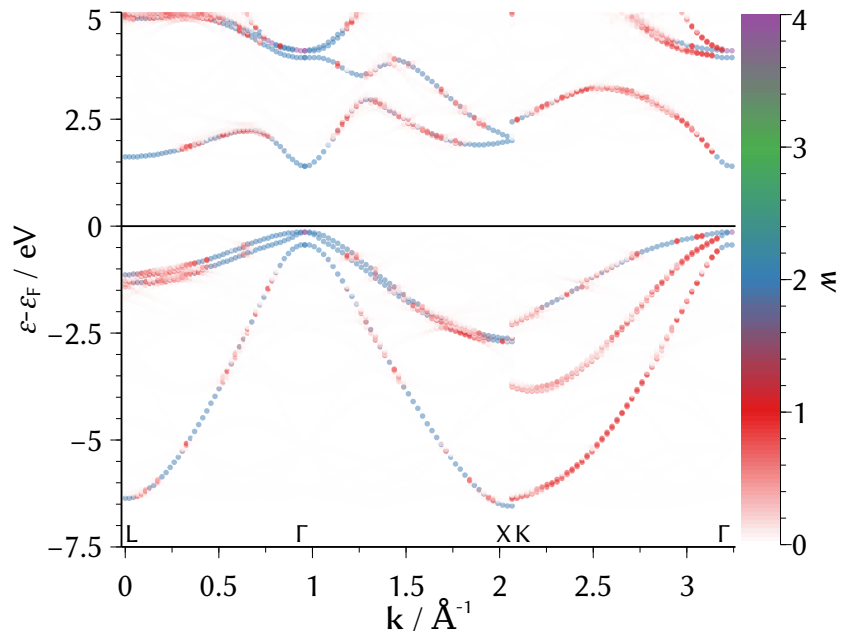


Abbildung B.4.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$  (2).

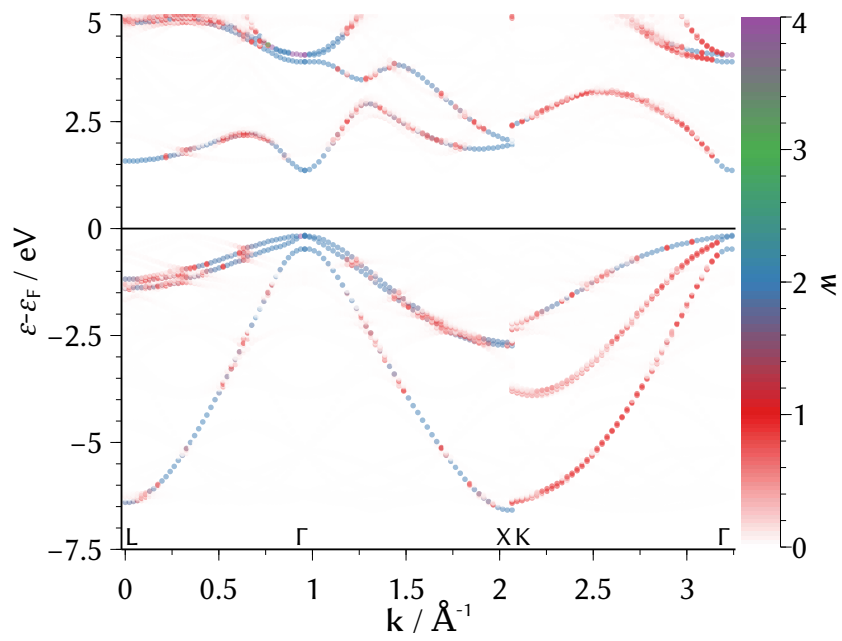


Abbildung B.5.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_2\text{As}_{25})$  (3).

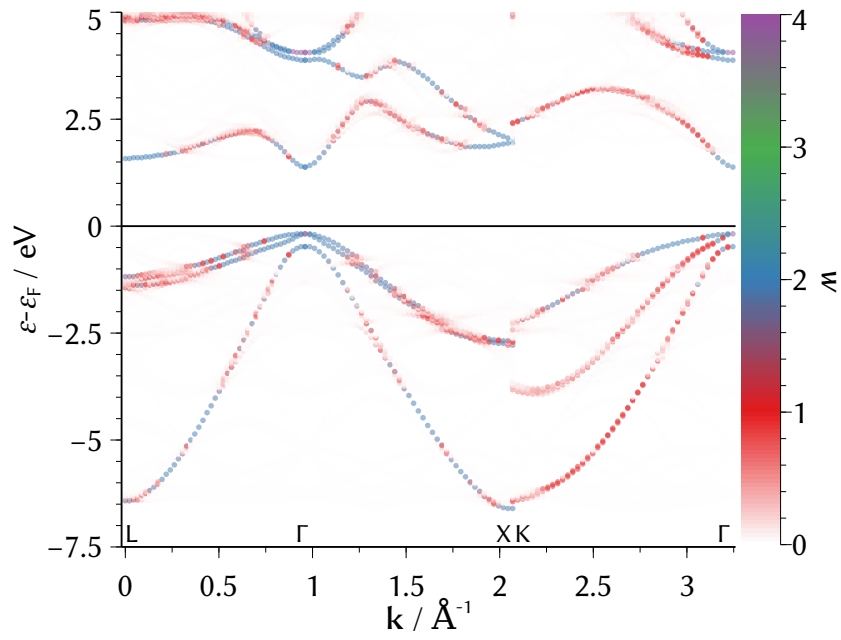


Abbildung B.6.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_3\text{As}_{24})$  (2).

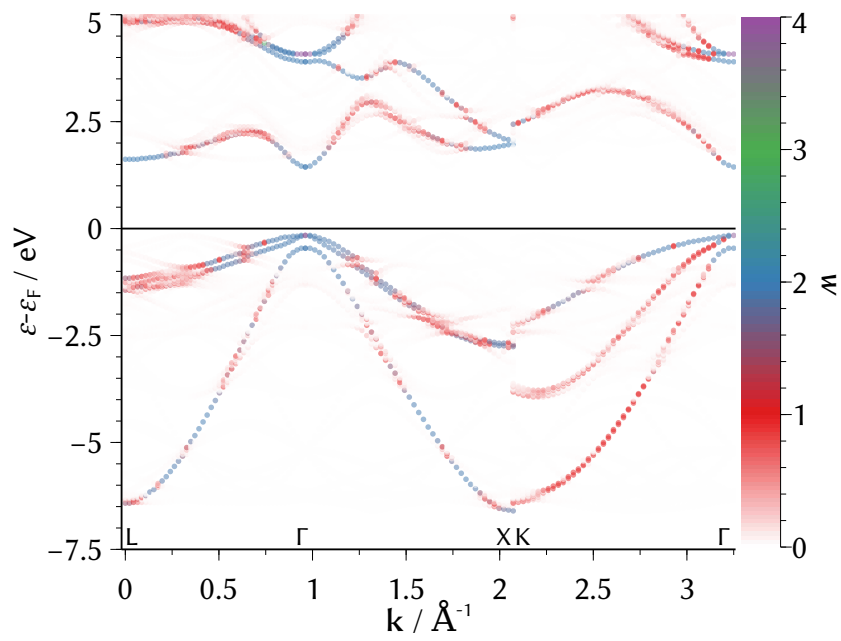


Abbildung B.7.: Effektive Bandstruktur von  $\text{Ga}_{27}(\text{P}_4\text{As}_{23})$  (2).



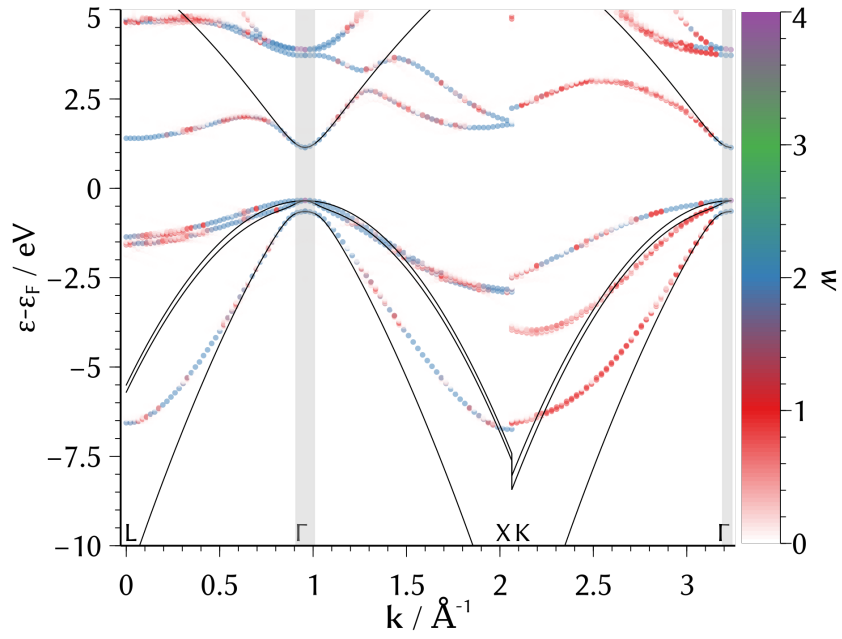


Abbildung B.8.: Überlagerung der EBS und der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur nach einer Anpassung in einem Radius von  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$  um den  $\Gamma$ -Punkt.

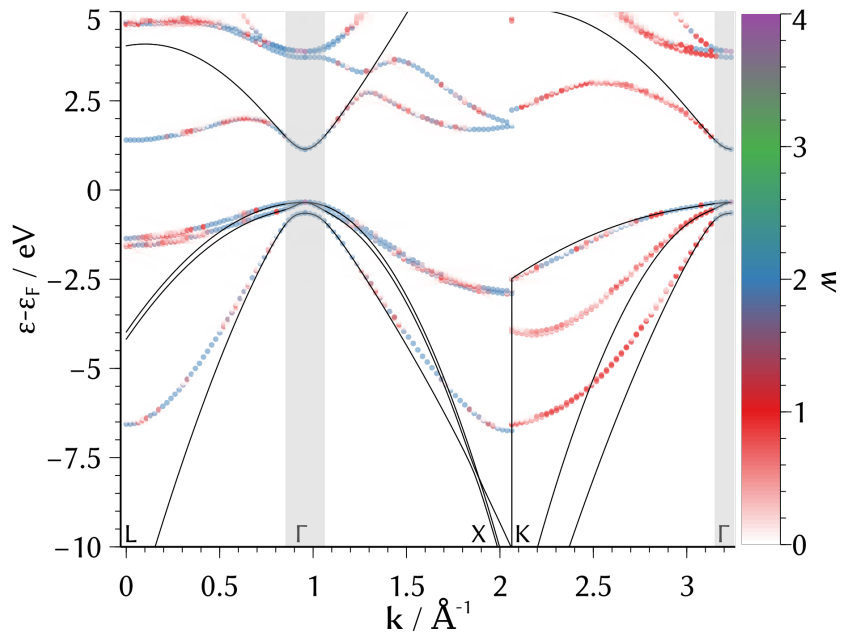


Abbildung B.9.: Überlagerung der EBS und der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur nach einer Anpassung in einem Radius von  $0.10 \text{ \AA}^{-1}$  um den  $\Gamma$ -Punkt.

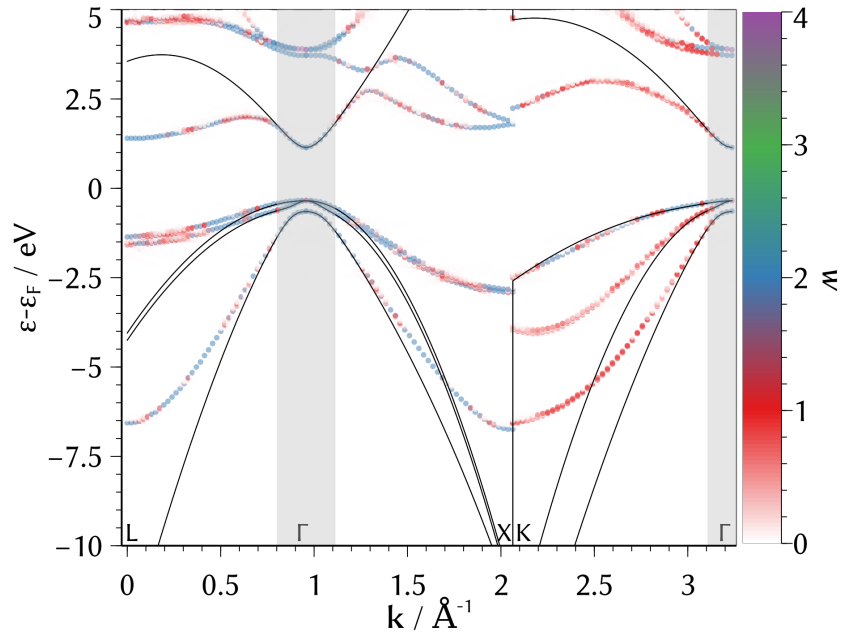


Abbildung B.10.: Überlagerung der EBS und der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur nach einer Anpassung in einem Radius von  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$  um den  $\Gamma$ -Punkt.

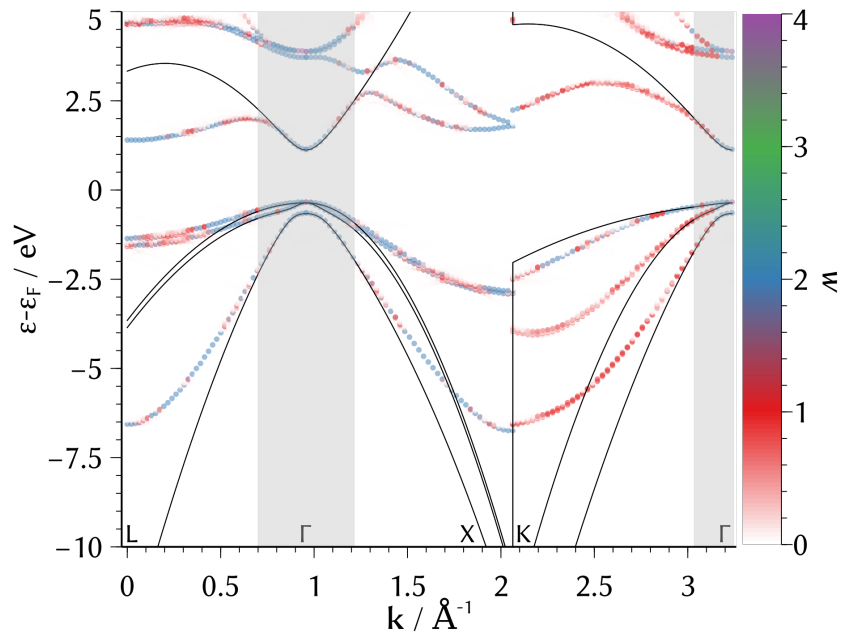


Abbildung B.11.: Überlagerung der EBS und der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Bandstruktur nach einer Anpassung in einem Radius von  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$  um den  $\Gamma$ -Punkt.

## C. Abkürzungsverzeichnis

<b>AITD</b>	<i>Ab initio</i> -Thermodynamik
<b>CBM</b>	<i>conduction band minimum</i> , Leitungsbandminimum
<b>COHP</b>	<i>Crystal Orbital Hamilton Population</i>
<b>COOP</b>	<i>Crystal Orbital Overlap Population</i>
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
<b>EBS</b>	Effektive Bandstruktur
<b>el</b>	<i>electron band</i> , das unterste Leitungsbandpaar
<b>EP</b>	Explizite Phononen
<b>GGA</b>	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
<b>hh</b>	<i>heavy hole band</i> , Schwerlochband, das höchste Valenzbandpaar
<b>IDCT</b>	<i>Interfacial Dynamical Charge Transfer</i>
<b>IP</b>	Interpolierte Phononen
<b>LCAO</b>	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
<b>LDA</b>	<i>Linear Density Approximation</i>
<b>LEED</b>	<i>Low-Energy Electron Diffraction</i>
<b>lh</b>	<i>light hole band</i> , Leichtlochband, das zweithöchste Valenzbandpaar
<b>LUMO</b>	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
<b>MOVPE</b>	<i>Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy</i> , Metallorganische Gasphasenepitaxie
<b>NEXAFS</b>	<i>Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure</i> , Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
<b>NIXSW</b>	<i>Normal Incidence X-ray Standing Wave</i>
<b>NPA</b>	<i>Natural Population Analysis</i>
<b>NTCDA</b>	Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-dianhydrid
<b>PAW</b>	<i>Projector Augmented-Wave</i>
<b>PSE</b>	<i>Phase Separation Energy</i> , Phasentrennungsenergie
<b>(QT)AIM</b>	<i>(Quantum Theory of) Atoms in Molecules</i>

**so** *spin-orbit split-off band*, durch Spin-Bahn-Kopplung abgespaltenes Band, das dritthöchste Valenzbandpaar

**SQS** *Special Quasirandom Structure*, Spezielle quasizufällige Struktur

**SRE** *Strain Relaxation Energy*, Entspannungsenergie

**STEM** *Scanning Transmission Electron Microscopy*, Raster-Transmissions-Elektronenspektroskopie

**STM** *Scanning Tunneling Microscopy*, Rastertunnelmikroskopie

**UPS** Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie

**VBM** *valence band maximum*, Valenzbandmaximum

**VECSEL** *Vertical External Cavity Surface Emitting Laser*

**XPS** *X-ray Photoemission Spectroscopy*, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

# Literatur

- [1] D. Liang, J. E. Bowers, *Nature Photon.* **2010**, 4, 511.
- [2] H. Fouckhardt, *Halbleiterlaser*, Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2011**.
- [3] F. Thueselt, *Physik der Halbleiterbauelemente*, 2. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [4] M. Yamada, *Theory of Semiconductor Lasers*, Springer, **2014**.
- [5] L. C. Bannow, O. Rubel, S. C. Badescu, P. Rosenow, J. Hader, J. V. Moloney, R. Tonner, S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **2016**, 93, 205202.
- [6] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, 5, 17.
- [7] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 5815.
- [8] M. Bugajski, A. Kontkiewicz, H. Mariette, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 7105.
- [9] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 3675.
- [10] M. G. Craford, R. W. Shaw, A. H. Herzog, W. O. Groves, *J. Appl. Phys.* **1972**, 43, 4075.
- [11] M. Weyers, M. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 1396.
- [12] C.-Z. Zhao, N.-N. Li, T. Wei, S.-S. Wang, K.-Q. Lu, Z.-L. Xie, *Physica B: Cond. Matter* **2012**, 407, 4823.
- [13] L. Bellaiche, S.-H. Wei, A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 3558.
- [14] P. R. C. Kent, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 115208.
- [15] V. Virkkala, V. Havu, F. Tuomisto, M. J. Puska, *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 035204.
- [16] M. Güngerich, T. Sander, C. Heiliger, M. Czerner, P. J. Klar, *Phys. Stat. Sol. (B)* **2013**, 250, 755.
- [17] B. Kunert, K. Volz, J. Koch, W. Stolz, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 182108.
- [18] S. Borck, S. Chatterjee, B. Kunert, K. Volz, W. Stolz, J. Heber, W. W. Rühle, N. C. Gerhardt, M. R. Hofmann, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 031102.
- [19] B. Kunert, K. Volz, J. Koch, W. Stolz, *J. Cryst. Growth* **2007**, 298, 121.
- [20] B. Kunert, S. Zinnkann, K. Volz, W. Stolz, *J. Cryst. Growth* **2008**, 310, 4776.
- [21] H. Haug, S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, Fifth Edition, World Scientific, Singapore, **2009**.
- [22] A. Stegmüller, P. Rosenow, R. Tonner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 17018.
- [23] A. Stegmüller, R. Tonner, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 6363.
- [24] A. Stegmüller, R. Tonner, *Chem. Vap. Deposition* **2015**, 21, 161.
- [25] M. Imam, K. Gaul, A. Stegmüller, C. Höglund, J. Jensen, L. Hultman, J. Birch, R. Tonner, H. Pedersen, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 10898.
- [26] E. Sterzer, A. Beyer, L. Duschek, L. Nattermann, B. Ringler, B. Leube, A. Stegmüller, R. Tonner, C. Von Hänisch, W. Stolz, K. Volz, *J. Cryst. Growth* **2016**, 439, 19.

- [27] M. Dürr, U. Höfer, *Prog. Surf. Sci.* **2013**, 88, 61.
- [28] C. H. Schwalb, M. Dürr, U. Höfer, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 193412.
- [29] M. Dürr, U. Höfer, *Surf. Sci. Rep.* **2006**, 61, 465.
- [30] W. Brenig, E. Pehlke, *Prog. Surf. Sci.* **2008**, 83, 263.
- [31] J. Wieferink, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 075323.
- [32] E. Pehlke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 952.
- [33] D. R. Bowler, J. H. G. Owen, C. M. Goringe, K. Miki, G. A. D. Briggs, *J. Phys.: Cond. Matt.* **2000**, 12, 7655.
- [34] C. Filippi, S. B. Healy, P. Kratzer, E. Pehlke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 166102.
- [35] X. Peng, P. Krüger, J. Pollmann, *New J. Phys.* **2008**, 10, 125028.
- [36] M. Raschke, U. Höfer, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 201303(R).
- [37] S. Brückner, H. Döscher, P. Kleinschmidt, T. Hannappel, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 211909.
- [38] H. N. Waltenburg, J. T. J. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1589.
- [39] J. Shi, H. C. Kang, E. S. Tok, J. Zhang, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 034701.
- [40] B. Persson, P. M., *Sol. St. Comm.* **1980**, 36, 175.
- [41] U. Fano, *Phys. Rev.* **1961**, 124, 1866.
- [42] D. C. Langreth, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 54, 126.
- [43] M. Hiroaki, N. Hiroaki, *JFE Tech. Rep.* **2005**, 6, 54.
- [44] G. Liang, T. Cui, K. Varahramyan, *Microel. Eng.* **2003**, 65, 279.
- [45] U. Stahl, D. Gador, A. Soukopp, R. Fink, E. Umbach, *Surf. Sci.* **1998**, 414, 423.
- [46] R. Fink, D. Gador, U. Stahl, Y. Zou, E. Umbach, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 2818.
- [47] L. Kilian, U. Stahl, I. Kossev, M. Sokolowski, R. Fink, E. Umbach, *Surf. Sci.* **2008**, 602, 2427.
- [48] J. Stanzel, W. Weigand, L. Kilian, H. L. Meyerheim, C. Kumpf, E. Umbach, *Surf. Sci.* **2004**, 571, L311.
- [49] C. Stadler, S. Hansen, A. Scholl, T. L. Lee, J. Zegenhagen, C. Kumpf, E. Umbach, *New J. Phys.* **2007**, 9, 50.
- [50] D. Gador, C. Buchberger, R. Fink, E. Umbach, *Europhys. Lett.* **1998**, 41, 231.
- [51] A. Bendounan, F. Forster, A. Schöll, D. Batchelor, J. Ziroff, E. Umbach, F. Reinert, *Surf. Sci.* **2007**, 601, 4013.
- [52] C. R. Braatz, G. Öhl, P. Jakob, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 134706.
- [53] P. Rosenow, R. Tonner, *J. Chem. Phys.* **2016**, 144, 204706.
- [54] T. Wegele, A. Beyer, P. Ludewig, P. Rosenow, L. Duschek, K. Jandieri, R. Tonner, W. Stolz, K. Volz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2016**, 49, 075108.
- [55] R. Tonner, P. Rosenow, P. Jakob, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 6316.
- [56] P. Rosenow, P. Jakob, R. Tonner, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 1422.
- [57] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley und Sons, Chichester, **1999**.
- [58] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

- [59] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [60] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*, 3., aktualisierte Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [61] P. Y. Yu, M. Cardone, *Fundamentals of Semiconductors*, Third, Revised and Enlarged Edition, Springer, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [62] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [63] V. Popescu, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 236403.
- [64] P. V. C. Medeiros, S. Stafström, J. Björk, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 041407(R).
- [65] P. V. C. Medeiros, S. S. Tsirkin, S. Stafstr, J. Bj, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 041116(R).
- [66] J. M. Luttinger, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 869.
- [67] J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **1956**, *102*, 1030.
- [68] Persönliche Mitteilung von Dr. Phillip Springer.
- [69] A. Togo, I. Tanaka, *Scripta Materialia* **2015**, *108*, 1.
- [70] J. Rogal, K. Reuter, *Experiment Modeling and Simulation of Gas-Surface Interactions for Reactive Flows in Hypersonic Flights* **2007**, 2–1.
- [71] <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [72] A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 353.
- [73] A. Van De Walle, P. Tiwary, M. De Jong, D. L. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L. Q. Chen, Z. K. Liu, *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **2013**, *42*, 13.
- [74] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 226401.
- [75] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 221101.
- [76] A. D. Becke, M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 3761.
- [77] *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982.
- [78] A. V. Krukau, O. a. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 224106.
- [79] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207.
- [80] I. C. Gerber, J. G. Ángyán, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 100.
- [81] I. C. Gerber, J. G. Ángyán, M. Marsman, G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 054101.
- [82] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- [83] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- [84] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [85] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- [86] R. F. W. Bader, *Atoms in molecules: A quantum theory*, University of Oxford Press, Oxford, **1990**.
- [87] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [88] B. D. Dunnington, J. R. Schmidt, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 1902.
- [89] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem* **1993**, *97*, 8617.

- [90] V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5461.
- [91] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558.
- [92] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251.
- [93] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comp. Mat. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- [94] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- [95] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [96] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [97] P. Haas, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 85104.
- [98] M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* **1998**, *9*, 1.
- [99] E. Pehlke, P. Kratzer, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 2790.
- [100] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1906**, *327*, 180.
- [101] P. Ludewig, S. Reinhard, K. Jandieri, T. Wegele, A. Beyer, L. Tapfer, K. Volz, W. Stolz, *J. Cryst. Growth* **2016**, *438*, 63.
- [102] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comp. Chem.* **2013**, *34*, 2557.
- [103] T. Koga, K. Kanayama, S. Watanabe, A. J. Thakkar, *ICQC* **1998**, *71*, 491.
- [104] T. Koga, K. Kanayama, T. Watanabe, T. Imai, A. J. Thakkar, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 411.
- [105] N. A. Richter, S. Siculo, S. V. Levchenko, J. Sauer, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 045502.
- [106] L. Ferreira, M. Marques, L. Teles, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 125116.
- [107] L. Ferreira, M. Marques, L. Teles, *AIP Adv.* **2011**, *1*, 032119.
- [108] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 515.
- [109] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, *Comp. Mat. Sci.* **2006**, *36*, 254.
- [110] L. Born, G. Heywang, *Z. Krist.* **1990**, *190*, 147.
- [111] Persönliche Mitteilung von Dr. Ralf Tonner.
- [112] Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. Peter Jakob.
- [113] B. Persson, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *139*, 457.
- [114] B. Persson, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **1990**, *54/55*, 81.